

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

BERNARD PAJOT

PREMIÈRE THÈSE

ORIGINE , SYMETRIE ET LARGEUR DES TRANSITIONS  
ELECTRONIQUES ET VIBRATIONNELLES DES IMPURETES  
DANS LES SEMICONDUCTEURS : APPLICATION AU  
PHOSPHORE ET A L'OXYGENE DANS LE SILICIUM.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le Juin 1969 devant la Commission d'examen  
**24 JUIN 1969**

Melle Y. CAUCHOIS

Président

M. P. BARCHEWITZ

M. C. BENOIT à la  
GUILLAUME

M. B. VODAR

Examineurs



# THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

BERNARD RAJOT

Digitized by the Internet Archive  
in 2026

ORIGINE, NATURE ET LAGGAGE DES TRANSMISSIONS  
ÉLECTRONIQUES ET VIBRATIONNELLES DES IMPURETÉS  
DANS LES SEMI-CONDUCTEURS ; APPLICATION AU  
PROFANE ET À L'ÉCLAIRAGE DANS LE SILICIUM.

DOCTEUR THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenue le 10 juin 1969 devant la Commission d'examen

Melle Y. CAUQUIS

Président

M. P. VACHUKITE

Examinateurs

M. C. SCHOT 2<sup>e</sup> 1<sup>er</sup>

UTILISÉ

[https://archive.org/details/IA41551519\\_0008](https://archive.org/details/IA41551519_0008)



# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

BERNARD PAJOT

---

## PREMIÈRE THÈSE

ORIGINE , SYMETRIE ET LARGEUR DES TRANSITIONS  
ELECTRONIQUES ET VIBRATIONNELLES DES IMPURETES  
DANS LES SEMICONDUCTEURS : APPLICATION AU  
PHOSPHORE ET A L'OXYGENE DANS LE SILICIUM.

## DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le Juin 1969 devant la Commission d'examen

Melle Y. CAUCHOIS

Président

M. P. BARCHEWITZ  
M. C. BENOIT à la  
GUILLAUME  
M. B. VODAR

} Examineurs



Je tiens à exprimer au Professeur P.BARCHEWITZ, qui m'a orienté vers la spectroscopie de l'état solide et chez lequel j'ai toujours trouvé aide scientifique et appui mes sentiments de vive reconnaissance.

Je remercie Mademoiselle Y. CAUCHOIS de m'avoir accueilli au laboratoire de Chimie Physique et de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de cette thèse.

Monsieur B. VODAR, Directeur de Recherche, mon parrain de thèse, s'est toujours intéressé à mes recherches et m'a utilement conseillé, je le prie d'accepter mes remerciements.

Je remercie également Monsieur C. BENOIT à la GUILLAUME, Directeur de Recherche, pour ses conseils et les remarques qu'il m'a faites lors de la rédaction de ma thèse.

Je désire que tous mes camarades chercheurs, techniciens et administrative du Laboratoire d'Infrarouge (Chimie Physique) reçoivent ici l'expression de ma profonde gratitude pour les discussions fructueuses que nous avons eues ou pour l'aide qu'ils m'ont apportée, et en particulier Monsieur J.P. DELTOUR pour ses suggestions et sa coopération pour de nombreuses expériences.



## PLAN

Pages

### INTRODUCTION

### PREMIERE PARTIE

|                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------|----|
| I / - ORIGINE DES TRANSITIONS DISCRETES DANS LES SEMICONDUCTEURS.       | 1  |
| II/ - CENTRES ELECTRONIQUES.                                            |    |
| A/- Formalisme de la masse effective et symétrie des niveaux d'énergie. |    |
| a)- Centres donneurs                                                    | 6  |
| b)- Centres accepteurs                                                  | 10 |
| c)- Action d'un champ magnétique sur la symétrie des niveaux d'impureté |    |
| 1)- Effet Zeeman linéaire                                               | 15 |
| 2)- Effet Zeeman quadratique                                            | 20 |
| 3)- Cas des champs forts                                                | 22 |
| B/- Corrections à la théorie de la masse effective.                     | 25 |
| C/- Elargissement des raies d'excitation.                               | 33 |
| a)- Effet Stark                                                         | 34 |
| b)- Interaction électron-phonon                                         | 38 |
| c)- Dislocations et contraintes                                         | 47 |
| III/- CENTRES VIBRATIONNELS.                                            |    |
| A/- Modes induits par les impuretés.                                    |    |
| a)- Modes résonnants et modes localisés                                 | 49 |
| b)- Modes induits par les impuretés neutres                             |    |
| 1)- Impuretés substitutionnelles                                        | 53 |
| 2)- Oxygène                                                             | 54 |

| DEUXIEME PARTIE                                                     | Pages |
|---------------------------------------------------------------------|-------|
| I / - METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.                        |       |
| A/- Origine des échantillons utilisés.                              | 59    |
| B/- Techniques expérimentales.                                      | 62    |
| C/- Méthodes de mesure.                                             | 65    |
| II/ - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION.                        |       |
| A/- Centres électroniques.                                          |       |
| a)- Présentation du travail                                         | 70    |
| b)- Position et attribution des raies du phosphore dans le silicium | 71    |
| c)- Déplacement des transitions en fonction de la température       | 73    |
| d)- Coefficient d'absorption et largeur des raies                   | 76    |
| e)- Discussion                                                      | 83    |
| f)- Alliages silicium-germanium                                     | 86    |
| g)- Effet Zeeman des transitions du phosphore dans le silicium      | 87    |
| B/- Centres vibrationnels : l'oxygène dans le silicium.             |       |
| a)- Présentation du travail                                         | 90    |
| b)- Résultats expérimentaux                                         |       |
| 1)- Silicium pur                                                    | 91    |
| 2)- Alliages silicium-germanium                                     |       |
| c)- Discussion                                                      |       |
| 1)- Tentative d'explication des résultats expérimentaux             |       |
| 2)- Largeur des raies de $\text{Si}_2\text{O}$ dans le silicium     | 103   |
| 3)- Résumé de la discussion                                         | 105   |
| CONCLUSION.                                                         | 107   |
| APPENDICES.                                                         | 111   |
| BIBLIOGRAPHIE.                                                      | 123   |
| TABLEAUX.                                                           | 127   |
| LEGENDE DES FIGURES.                                                | 139   |
| FIGURES.                                                            |       |

# NOTE CONCERNANT LES SYMBOLES UTILISES.

Nous avons tenté de définir les symboles au fur et à mesure de leur introduction dans le texte, en nous conformant aux notations habituellement utilisées. Certains d'entre eux ont plusieurs significations, mais nous espérons que le contexte permet d'adopter l'acception correcte. Précisons cependant que la lettre  $\omega$  désigne à la fois une fréquence angulaire ( $\text{rad.s}^{-1}$ ) et le nombre d'ondes par centimètre ( $\text{cm}^{-1}$ ) et que  $\Delta\omega$  désigne une largeur à mi-hauteur et une différence entre deux nombres d'ondes. Les quantités vectorielles et tensorielles sont notées respectivement  $\underline{V}$  et  $\underline{T}$ . Les groupes de symétrie et leurs représentations irréductibles sont exprimés dans la notation de Schoenflies. L'axe cristallographique perpendiculaire au plan  $[n,m,l]$  est noté  $(n\ m\ l)$ .

La position des transitions est exprimée soit en milli-électron volt (meV) soit en nombre d'ondes par unité de longueur ( $\text{cm}^{-1}$ )

$$1\ \text{meV} = 12,4\ \text{cm}^{-1} \quad , \quad 1\ \text{cm}^{-1} = 0,0816\ \text{meV}$$



# ERRATA

=====

NB Toutes les constantes de Planck  $h$  doivent être remplacées par les constantes réduites  $\hbar$

| page (p) | ligne (l)        |                                                                   |
|----------|------------------|-------------------------------------------------------------------|
| p. 10    | l 13             | lire $\Gamma_7^+$ au lieu de $\Gamma_1^+$                         |
|          | l 14             | " " " "                                                           |
| p. 11    | avant-dernière l | lire $\Gamma_7, \Gamma_7^+$ au lieu de $\Gamma_1, \Gamma_1^+$     |
| p. 16    | 2ème formule     | lire $\omega_t = eB/m_t c$ au lieu de $\omega_t = eB_z/m_t c$     |
| p. 23    | 1ère formule     | lire $\hbar_e$ au lieu de $h_e$                                   |
| p. 31    | avant dernière l | lire $(\pi a^2 b)^{1/2} z$ au lieu de $(\pi a^2 b)^{1/2} z$       |
| p. 74    | avant dernière l | lire appartenant à la R.I. $\Gamma$ de dimension $\mu$            |
| p. 89    | l 16             | lire le sous-niveau 3 $p_-$ au lieu de le sous niveau 3 $p_{\pm}$ |



## ADDENDUM

Le raisonnement fait p. 88 et p. 89, à partir duquel nous avons admis que les niveaux  $p_0$  et  $p_{\pm}$  peuvent se croiser, montre seulement que les termes perturbateurs pairs donnent des éléments de matrice diagonaux non nuls et des éléments de matrice non diagonaux nuls. Si l'on reprend l'hamiltonien de perturbation  $H_2$  (p. 20)

$$H_2 = \frac{e^2}{8C^2} [(2B_1^2 z^2 - 2z\rho (\cos\Phi + \sin\Phi) B_1 B_2 + \rho^2 B^2) / m_t + \rho^2 B_1^2 / m_\ell]$$

on voit que le second terme de  $H_2$  introduit une correction du deuxième ordre à l'effet Zeeman quadratique, due à l'interaction entre niveaux  $p_0$  et  $p_{\pm}$ . Il en résulte que les niveaux  $p_0$  et  $p_{\pm}$  ne se croisent pas au deuxième ordre, ce que l'on observe expérimentalement.

Cependant, la contribution à la correction du deuxième ordre apportée à la position d'un niveau d'énergie  $E_0$  pour un niveau d'énergie  $E_1 > E_0$  est négative, tandis que celles apportées à la position d'un niveau  $E_1$  par un niveau d'énergie  $E_0 < E_1$  est positive ; ceci montre que si l'on ne considère que l'interaction entre les niveaux  $2p_{\pm}$  et  $3p_0$ , le déplacement de  $3p_0$  en fonction du champ est encore



supérieur à celui calculé au premier ordre (figure 11), ce qui semble prouver que le niveau  $3p_0$  (de même que les autres niveaux  $p_0$ ) est fortement perturbé par des niveaux d'énergie supérieure.



ECART EXPERIMENTAL ENTRE NIVEAUX DONNEURS EXCITES DANS LE SILICIUM.  
LE LITHIUM ET LE MAGNESIUM OCCUPENT UNE POSITION INTERSTITIELLE.\*

| Ecart entre les niveaux           | P <sup>(1)</sup>    | As <sup>(1)</sup> | Sb <sup>(1)</sup> | Bi <sup>(2)</sup> | Li   | Mg <sup>(3)</sup> | S   |
|-----------------------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------|-------------------|-----|
| 2p <sub>±</sub> - 2p <sub>O</sub> | 5,06                | 5,11              | 5,13              | 5,01              | 5,13 | 5,4               | 5,2 |
| 3p <sub>O</sub> - 2p <sub>±</sub> | 0,93                | 0,89              | 0,89              | 0,90              | 0,88 |                   | 0,7 |
| 4p <sub>O</sub> - 2p <sub>±</sub> | 3,28                | 3,27              | 3,26              | 3,28              | 3,28 | 3,2               | 3,3 |
| 3p <sub>±</sub> - 2p <sub>±</sub> | 3,09                | 3,09              |                   | 3,05              | 3,09 |                   |     |
| 5p <sub>O</sub> - 2p <sub>±</sub> | 3,96 <sup>(4)</sup> |                   |                   |                   |      |                   |     |
| 4p <sub>±</sub> - 2p <sub>±</sub> | 4,21                | 4,21              | 4,25              | 4,21              | 4,19 | 4,2               |     |
| 5p <sub>±</sub> - 2p <sub>±</sub> | 4,94                | 4,94              |                   | 4,98              | 4,93 |                   |     |

(1) Résultats non publiés d'AGGARWAL et RAMDAS, cités dans la Thèse de A. ONTON (Université de PURDUE, 1967)

(2) A. ONTON, Thèse

(3) R.K. FRANKS et J.B. ROBERTSON, Solid State Comm.  
5, 479 (1967)

(4) Présente étude.

\* Les valeurs pour les impuretés du groupe V sont plus fiables que celles données dans le tableau 4.



## INTRODUCTION

=====

La réflexion, l'absorption et la diffusion par les semiconducteurs du rayonnement électromagnétique d'énergie comprise entre quelques électrons-volts et un millièème d'électron-volt, c'est-à-dire du visible aux ondes millimétriques constituent un ensemble de propriétés importantes, tant sur le plan théorique où elles permettent de construire un modèle de plus en plus détaillé de ce type de cristal et de prévoir d'autres propriétés, que sur le plan pratique où ces propriétés et ces connaissances sont mises à profit pour intégrer ces matériaux dans des montages optiques ou électro-optiques. En outre, dans ce domaine limité vers les hautes énergies par le seuil d'absorption intrinsèque, l'absorption continue est faible dans les semiconducteurs non dégénérés, en dehors de celle des modes optiques actifs dans certains matériaux, de telle sorte que les perturbations apportées par les / aux constantes diélectriques et dynamiques du cristal aux / par les propriétés des atomes ou des ions étrangers peuvent y être étudiées commodément.

Les propriétés optiques mettent en évidence des spectres continus et des spectres discrets. Les seconds se présentent sous la forme de raies d'absorption, d'émission thermique ou de fluorescence, plus ou moins élargies, imputables à des transitions entre états stationnaires. Les spectres discrets sont en gros séparables en deux catégories. La première comprend les transitions électroniques dont l'énergie est voisine de l'énergie d'ionisation intrinsèque : elles font intervenir des états proches des bandes de valence et de conduction et dans beaucoup de cas, elles impliquent une variation importante du moment  $\underline{k}$  de la particule considérée, identique à celle rencontrée dans les transitions indirectes de bande à bande. Le moment du photon étant négligeable devant les dimensions de la zone de Brillouin, la conservation du

moment doit se faire par plusieurs mécanismes dont l'importance relative dépend de l'énergie de liaison du ou des états concernés. Dans le cas général, on observe une raie sans phonon, d'énergie  $E_{\alpha\beta}$ , le moment étant conservé par interaction directe avec l'impureté ou par un processus du type Mössbauer et des raies d'absorption dont les énergies sont  $E_{\alpha\beta} + h\omega_q$  (en fluorescence, on observe  $E_{\alpha\beta} - h\omega_q$ ) où  $h\omega_q$  est l'énergie du ou des phonons qui assurent la conservation du moment. Il est aussi des cas où une transition directe permise ( $\Delta k = 0$ ) est accompagnée de "repliques" à 1, 2, .. n phonons optiques de moment  $q = 0$  et dont l'intensité dépend de l'interaction électron-phonon dans le cristal. On peut considérer que les transitions précédentes sont dues à des modifications locales de l'énergie d'ionisation intrinsèque du cristal par la présence des impuretés.

La seconde catégorie inclut les transitions qui sont dues aux modifications apportées par le cristal aux propriétés électroniques des atomes d'impureté ainsi qu'à leur interaction vibrationnelle avec lui. C'est plus précisément sur ces deux derniers points que porte notre étude.

L'étude des transitions d'énergies voisines de celle du seuil intrinsèque a été étudiée théoriquement et expérimentalement en particulier par J.J. HOPFIELD, en collaboration avec l'équipe de la BELL T-L (D.G. THOMAS, P.J. DEAN), à l'E.N.S. (C. BENOIT à la GUILLAUME) et par E.F. GROSS en U.R.S.S. La position et la symétrie des niveaux électroniques d'impureté dont la théorie a été faite en 1955 par W. KOHN et ses collaborateurs ont été étudiées surtout à l'Université de PURDUE (H.Y. FAN, P. FISHER et A.K. RAMDAS) et au M.I.T. tandis que les largeurs des raies électroniques (théorie et expérience) l'ont été principalement à l'Université de Colombie Britannique (R. BARRIE, J.W. BICHARD). De leur côté, les équipes de l'E.N.S. (M. BALKANSKI) et de l'Université de Reading (S.D. SMITH), ainsi que W.G. SPITZER aux E.U. ont fait de nombreuses études expérimentales de spectres vibrationnels.

Le présent travail est une tentative de synthèse des données théoriques et expérimentales relatives à l'élargissement des spectres de raies dus aux atomes étrangers dans les semiconducteurs, ainsi qu'à la symétrie et à l'origine des niveaux impliqués. Notre contribution personnelle porte sur l'étude des transitions du phosphore dans le silicium avec et sans champ magnétique et sur le spectre vibrationnel de l'oxygène dans le silicium et les alliages silicium-germanium. Son intérêt nous paraît résider dans une meilleure connaissance de l'interaction des électrons liés avec les champs perturbateurs internes, de la configuration des impuretés dans les cristaux et dans une délimitation des problèmes non encore résolus. Incidemment, nos travaux sur l'oxygène dans le silicium nous ont permis d'abaisser la limite de détection de cet élément par la méthode optique.



PREMIERE PARTIE

=====



## I/- ORIGINE DES TRANSITIONS DISCRETES DANS LES SEMICONDUCTEURS.

Les transitions discrètes observables dans les semiconducteurs non magnétiques sont, à de rares exceptions près de nature dipolaire électrique, dues à des niveaux électroniques ou vibrationnels. En général, les critères d'émission ou d'absorption ne peuvent être tranchés aussi simplement qu'il semble à première vue ; les deux phénomènes sont en effet simultanés dans certaines interactions électron-phonon (Effets Raman et Brillouin) ou électron-électron (transitions à plusieurs photons). Du point de vue de l'information, l'émission et l'absorption sont complémentaires, chaque méthode étant utilisée dans un domaine où l'autre est moins efficace ou inopérante. Nous allons tenter de décrire les phénomènes responsables de l'émission ou de l'absorption dans les semiconducteurs, ce qui va être l'occasion de rappeler certaines définitions.

Les raies d'émission, ou plus correctement de fluorescence, sont la conséquence de recombinaisons radiatives induites par une répartition de l'énergie interne du matériau en déséquilibre par rapport à la répartition thermique. Les raies ou les bandes observées quand la température d'un échantillon est différente de celle d'un détecteur thermique correspondent à un déséquilibre thermodynamique externe qui produit une "émission" thermique positive ou négative selon la température de l'échantillon. Le retour à l'équilibre a lieu dans le premier cas par l'intermédiaire de plusieurs processus dont certains seulement sont radiatifs.

Les raies d'absorption sont dues à l'action d'un champ électromagnétique externe sur le matériau en équilibre thermique avec son environnement. Si le champ est constant dans le temps et s'il n'y a pas de saturation, il se crée un état de pseudo-équilibre qui cesse lorsque le champ cesse d'agir.

Les processus par lesquels se fait le retour à l'équilibre ou l'absorption font intervenir des particules ou des quasi-particules dont les propriétés suffisent à expliquer la réponse du système. Dans un semiconducteur du groupe IV, la liaison covalente est formée par les orbitales atomiques liantes  $p_3^+$ . La neutralité de l'atome et la symétrie du cristal font que cette liaison est électriquement neutre dans l'état fondamental. A une énergie supérieure ou égale à son énergie d'ionisation (énergie d'ionisation intrinsèque), la liaison est dissociée en un trou et un électron libres sans interaction mutuelle, représentables très schématiquement par des liaisons à un et trois électrons. A des énergies légèrement inférieures à l'énergie d'ionisation existent des états possibles de la liaison covalente qui correspondent à un électron et à un trou quasi-libres, mais en interaction coulombienne décroissante avec le degré d'excitation de la liaison : de tels états sont nommés excitons libres car ils peuvent se propager dans le cristal jusqu'à leur dissociation ou leur retour à l'état fondamental. On observe également des spectres de fluorescence ou d'absorption dus à un exciton lié au voisinage d'un centre d'impureté, ionisé ou non, soit par interaction coulombienne, soit par la forme du potentiel électronique autour de ce centre. A la substitution d'un atome de la matrice par un atome non isoélectronique correspond un certain nombre d'électrons ou de trous liés par interaction coulombienne à l'ion étranger avec des énergies variables et dont les ionisations successives produisent des porteurs libres. Ceci est dû au fait que le champ cristallin auquel est soumis l'atome d'impureté tend à perturber les orbitales atomiques de cet atome pour créer des liaisons covalentes. Ainsi, dans les semiconducteurs du groupe IV, les atomes des groupes III et V sont respectivement accepteurs et donneurs monoélectroniques ; les atomes du groupe II sont accepteurs biélectroniques, mais le comportement des atomes du groupe VI semble moins simple. L'introduction d'un atome étranger en position interstitielle peut aussi produire un centre ionisable à condition que sa configuration électronique le permette : tel est le cas du lithium et du magnésium dans le silicium ; leurs électrons périphériques sont liés plus faiblement et ces atomes seront des centres donneurs.

Les vibrations mécaniques du réseau interviennent également dans les propriétés optiques : dans l'approximation harmonique, chaque mode de vibration est quantifié en fonction des fréquences propres du cristal  $\omega_i(\mathbf{q})$ . La courbe de dispersion des phonons  $\omega_i(\mathbf{q})$  où  $\mathbf{q}$  est le vecteur d'onde du phonon est multivaluée et se compose généralement d'une branche acoustique et d'une branche optique, elles-mêmes divisées en branches transverses (TA, TO) et longitudinales (LA, LO)<sup>\*</sup>. Les fréquences associées aux différents modes peuvent se propager dans le cristal avec une vitesse qui dépend de la pente des courbes de dispersion. Ces modes sont dits collectifs. Les modes optiques sont actifs en infrarouge s'ils introduisent une variation du premier ordre du moment dipolaire entre les atomes du cristal, ce qui est le cas pour les semi-conducteurs des groupes III-V et II-VI, mais non pour les éléments du groupe IV. Sur le plan de la dynamique des réseaux, l'introduction d'atomes liés chimiquement ou non à ceux du cristal détruit la symétrie du réseau et permet le couplage du champ électromagnétique avec les phonons si ce couplage est interdit dans le cristal parfait. Les effets produits dépendent de la masse de l'atome étranger et de la force de sa liaison avec le cristal. Un atome lourd ou faiblement lié activera des modes de la bande de fréquence permise tandis qu'un atome léger et/ou fortement lié créera des modes de vibration à des fréquences supérieures à la fréquence maximale pouvant se propager dans le cristal. Ces modes sont dits localisés. On conçoit que l'introduction de défauts ponctuels tels que lacunes, interstitiels, combinés ou non avec des atomes étrangers modifieront également les propriétés dynamiques du réseau dans la mesure où seront perturbées les constantes de force du cristal parfait.

---

<sup>\*</sup>En toute rigueur, si  $n$  est le nombre d'atomes du cristal par cellule unité, il existe  $3n-3$  modes optiques et 3 modes acoustiques. Pour la structure du diamant ou de la blende  $n = 2$  et les branches transverses optiques sont doublement dégénérées. La dégénérescence des branches transverses correspond aux deux directions indépendantes de polarisation. Pour le sodium ( $n = 1$ ), il n'existe pas de branche optique.

Nous discutons en premier la théorie des centres monoélectroniques substitutionnels. Ainsi que nous le verrons plus loin, elle peut être étendue dans certaines conditions aux centres biélectroniques. Pour un exposé complet de la théorie, on pourra consulter les références 1, 2 et 3. Il convient de remarquer que cette théorie doit s'appliquer aux impuretés dont l'énergie d'ionisation est faible devant l'énergie d'ionisation intrinsèque, de telle sorte que l'état d'impureté peut être considéré comme la superposition à l'état de la particule libre, décrit par une fonction de Bloch, d'un état résultant de l'interaction coulombienne entre le centre d'impureté et la particule, décrit par une équation de Schrödinger, identique à celle de l'électron d'un atome d'hydrogène, mais dans laquelle la masse électronique est remplacée par la masse effective de la particule. Cette théorie est appelée théorie de la masse effective (T.M.E.) car c'est presque uniquement cette grandeur qui, par son anisotropie et sa symétrie complique le problème. En première approximation, on suppose en effet que la masse effective  $m^*$  est isotrope. Les fonctions propres de l'hamiltonien de masse effective :

$$H_0 = - \frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 - e^2/\kappa r$$

où  $\kappa$  est la constante diélectrique du cristal hôte, sont alors des fonctions hydrogénoïdes dans lesquelles le rayon de Bohr  $a_0$  est remplacé par un rayon de Bohr effectif  $a = a_0 \kappa m_0/m^*$  où  $m_0$  est la masse de l'électron, mais les valeurs de l'énergie d'ionisation des impuretés obtenues en remplaçant  $m^*$  par la valeur appropriée ne sont que des ordres de grandeur et la forme du spectre d'excitation ne peut pas être obtenue. Une seconde étape consiste à prendre une masse effective tensorielle qui est celle du porteur libre dans le cristal hôte et à chercher un nouvel ensemble de fonctions et de valeurs propres pour  $H_0$ . Cette deuxième approximation est appliquée dans ce qui suit aux centres donneurs et accepteurs, mais elle ne peut évidemment rendre compte de la variation énergétique observée pour les différentes impuretés.

Le calcul théorique de l'absorption électromagnétique des modes localisés dans les semiconducteurs, qui est complexe et ne s'applique qu'imparfaitement au cas de l'oxygène dans le silicium ne sera pas traité dans la seconde partie, dans laquelle nous discuterons des propriétés de symétrie des atomes et des groupes d'atomes d'impureté dans le cristal, considérés en tant que molécules isolées dont la symétrie est modifiée par celle du cristal.

## II/- CENTRES ELECTRONIQUES.

### A/- FORMALISME DE LA MASSE EFFECTIVE ET SYMETRIE DES NIVEAUX D'ENERGIE.

#### a)- Centres donneurs -

Dans le germanium et le silicium, la symétrie du tenseur de masse effective  $\tilde{m}^*$  de l'électron est celle d'un ellipsoïde de révolution dont le grand axe est dirigé respectivement dans les directions (111) et (100). Les fonctions d'onde d'un état donneur sont les produits des fonctions de Bloch  $\varphi(\underline{k}_i, \underline{r})$  de l'électron libre de vecteur d'onde  $\underline{k}_i$  par les fonctions propres  $F_i(\underline{r})$  de l'équation de masse effective :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi r} \right) F_i(\underline{r}) = E F_i(\underline{r})$$

aux N minimums de la bande de conduction dans la direction des ellipsoïdes. En choisissant z pour grand axe d'un ellipsoïde donné, le terme cinétique de l'équation précédente devient pour cet ellipsoïde :

$$-\frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{m_t} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + \frac{1}{m_l} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

soit

$$-\frac{\hbar^2}{2m_t} \left( \nabla^2 - \left( 1 - \frac{m_t}{m_l} \right) \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

où  $m_l$  et  $m_t$  sont les masses effectives longitudinale et transverse de l'électron libre dans la bande de conduction.

Les  $F_i(\underline{r})$  forment la base d'une représentation irréductible (R.I.) du groupe  $C_{\infty v}$  et peuvent être définies par un nombre quantique  $m$ . Les R.I. sont  $A_1$  pour  $m = 0$  et  $E_k$  pour  $m = \pm k \neq 0$ . Les fonctions d'onde totales  $F_i(\underline{r}) \varphi(\underline{k}_i, \underline{r})$  sont  $N$  fois dégénérées et il faut prendre  $N$  combinaisons linéaires  $\psi(\underline{r}) = \sum_{j=1}^N \alpha_j F_j(\underline{r}) \varphi(\underline{k}_j, \underline{r})$ . Ces combinaisons sont les bases de R.I. du groupe de symétrie du site de l'impureté qui est le groupe tétraédral  $T_d$  si l'on ne tient pas compte du spin. Pour le germanium ( $N = 4$ ) et le silicium ( $N = 6$ ), la symétrie des niveaux caractérisés par une valeur de  $m$  est donnée dans le tableau 1.

Les fonctions  $F_i(\underline{r})$  sont les bases de R.I. du groupe de symétrie des ellipsoïdes dans la zone de Brillouin, qui est un sous groupe du groupe du site et laisse chaque vallée (ellipsoïde) inchangée\*.

L'analogie de l'équation de M.E. avec l'hamiltonien de l'atome d'hydrogène appelle quelques remarques : si la masse effective est isotrope, c'est-à-dire si les surfaces d'énergie constante sont des sphères, la répartition des niveaux est déterminée par le nombre quantique  $n$  et pour  $n$  donné, les états de  $l$  et de  $m$  différents sont mélangés. L'introduction du terme perturbateur  $(1 - m_t/m_l) \partial^2 / \partial z^2$  dû à l'anisotropie de la masse effective a pour effet, pour  $n$  fixé, de ne mélanger que les états de même parité  $(-1)^l$  et de  $m$  donné. Il en résulte que la dégénérescence de l'état  $n = 2$ , par exemple, sera levée pour donner l'équivalent des états atomiques  $2s$ ,  $2p_0$  et  $2p_{\pm 1}$ .

Pour  $m_l/m_t \gg 1$ , on traite l'anisotropie de masse effective par une méthode adiabatique :  $F(\underline{r})$  est le produit d'une fonction des coordonnées affectées aux masses transverses par une fonction de  $z$  pour la masse longitudinale. En plus du nombre quantique  $m$ ,  $F(\underline{r})$  est alors défini par un nombre quantique représentant le nombre de noeuds de la fonction associée à la masse longitudinale. La parité de  $F(\underline{r})$  devient  $(-1)^{m+q}$ ,  $m + q$  jouant le rôle du

---

\* Dans la littérature de langue anglaise, ce groupe est appelé groupe de symétrie des vallées en raison de la forme de la bande de conduction au voisinage de son minimum.

nombre quantique azimutal pour  $m_l/m_t \rightarrow 1$ . Il faut noter toutefois que si  $m_l/m_t \rightarrow \infty$ , les états de même parité sont mélangés. Nous utiliserons cependant pour la description des spectres la concordance :

|                |            |                                                     |
|----------------|------------|-----------------------------------------------------|
| $m = 0$        | , $P = 1$  | pour les états 1s, 2s, 3s, 3d, etc...               |
| $m = 0, \pm 1$ | , $P = -1$ | pour les états $2p_{0,\pm}$ , $3p_{0,\pm}$ , etc... |
| $m = \pm 1$    | , $P = 1$  | pour les états 3d, ...                              |

en gardant présentes à l'esprit les limitations qu'elle implique. Les fonctions enveloppes  $F(r)$  pour les états s,  $p_0$ ,  $p_{\pm}$  sont respectivement de la forme

$f(\rho^2, z^2) = \exp[-(x^2+y^2)/a^2 + z^2/b^2]^{1/2}$ ,  $zf(\rho^2, z^2)$  et  $\rho f(\rho^2, z^2) \exp \pm i\varphi$  où  $\rho^2 = x^2 + y^2$  et  $x \pm iy = \rho (\cos\varphi \pm i \sin\varphi)$ . On remarque que la fonction  $F(r)$

est non nulle à l'origine pour les états s ; il s'ensuit que pour ces états on observe une levée de dégénérescence due aux contraintes au site de l'impureté. Le calcul des combinaisons linéaires  $\psi_i(\underline{r}) = \sum_{j=1}^N \alpha_i^{(j)} F_j(r) \varphi(\underline{k}_j, \underline{r})$

montre que seule  $\psi_{A_1}(0)$  est non nulle et que  $A_1$  est le niveau le plus profond. Pour le silicium, un raisonnement qualitatif prouve que l'énergie du niveau E est plus faible que celle du niveau  $T_1$ .

Les fonctions d'onde d'un niveau donneur excité tel que l'état  $2p_{\pm}$  dans le silicium sont les bases d'une représentation réductible  $2T_1 + 2T_2$  du groupe ponctuel  $T_d$  (Tableau 1). La dégénérescence d'ordre 12 résulte

- 1) de la dégénérescence de la bande de conduction dans les six directions équivalentes (100),
- 2) de la dégénérescence additionnelle d'ordre deux, due à la symétrie de l'hamiltonien, l'énergie étant la même pour  $F_{p_+}$  et pour  $F_{p_-}$ . Lorsqu'on soumet le système à une perturbation uniaxiale, elle modifie les énergies des ellipsoïdes les uns par rapport aux autres, ce qui lève, en général, partiellement la dégénérescence d'ordre 6, mais son mode d'interaction avec l'électron lié, exprimé par un terme perturbateur dans l'équation de M.E. peut aussi lever la

dégénérescence  $F_{p+}$  pour un ellipsoïde donné. On peut vérifier que le premier type de levée de  $F_{p+}$  dégénérescence est produit par un champ électrique ou une contrainte mécanique, tandis qu'une combinaison des deux est introduite par un champ magnétique. La séparation qualitative des niveaux, les règles de sélections et les effets de polarisation peuvent être calculés par la théorie des groupes, mais la séparation quantitative des niveaux est obtenue par l'évaluation des éléments de matrice de perturbation.

Nous exposons brièvement l'une des méthodes de classification des niveaux séparés par la perturbation utilisant la théorie des groupes : En présence d'une contrainte uniaxiale appliquée selon un des axes de symétrie du cristal, le groupe de symétrie des ellipsoïdes (G.S.E.) n'est en général plus le même pour les N ellipsoïdes et l'on obtient plusieurs G.S.E. par rapport à la direction de la perturbation. Dans le silicium, par exemple, une perturbation selon (100) lève la dégénérescence entre les ellipsoïdes (100),  $(\bar{1}00)$  - G.S.E. :  $C_{2v}$  pour un vecteur polaire- et les quatre autres -G.S.E. :  $C_2$  pour un vecteur polaire-. Les fonctions  $F(r)$  étant des bases pour  $A_1$  et  $E_k$  de  $C_{\infty v}$ , on décompose ces représentations par rapport aux nouveaux G.S.E. On peut alors déterminer les représentations du nouveau groupe de symétrie du site de l'impureté en utilisant le théorème de réciprocity de FROBENIUS<sup>4</sup>. Une application de cette méthode est donnée dans le cas de l'effet Zeeman linéaire.

b)- Centres accepteurs -

Le traitement des accepteurs substitutionnels est formellement identique à celui des donneurs. Deux difficultés supplémentaires existent cependant qui sont : a) la nécessité de résoudre non plus une équation, mais un système d'équations aux valeurs propres par suite de la triple dégénérescence de la bande de valence et de sa forme en  $k = 0$ , b) l'introduction du couplage spin-orbite de la bande de valence.

Le point  $k = 0$  de la bande de valence est désigné par la lettre  $\Gamma$  (on se reportera à l'appendice 1 pour la notation des points singuliers de la zone de Brillouin). Les fonctions de Bloch formées par les orbitales liantes  $p_+^3$  des atomes du cristal forment la base de la représentation tridimensionnelle  $\Gamma_{25}'$  du groupe de symétrie  $O_h$  du diamant<sup>\*</sup>. La dégénérescence est partiellement levée en considérant l'interaction spin-orbite qui découple  $\Gamma_{25}'$  en  $\Gamma_8^+ + \Gamma_1^+$  qui sont deux représentations additionnelles du groupe double  $O_h$ . Les niveaux correspondant à  $\Gamma_1^+$  et  $\Gamma_8^+$  sont séparés par l'énergie d'interaction spin-orbite, notée  $\lambda$  dorénavant. Ces niveaux correspondent respectivement aux nombres quantiques atomiques  $J = 1/2$  et  $J = 3/2$ . A considérer les valeurs de  $\lambda$  et de l'énergie d'ionisation des impuretés réunies dans le tableau 3, on voit que s'il est possible de ne considérer que l'état  $\Gamma_8^+$ , dégénéré 4 fois pour les impuretés dans le germanium, il est nécessaire d'inclure la seconde bande de valence doublement dégénérée  $\Gamma_7^+$  dans les calculs relatifs au silicium et au diamant. Dans ce dernier cas, la fonction d'onde totale d'un état accepteur est :

$$\psi(r) = \sum_j F_j(r) \varphi_j(r)$$

---

<sup>\*</sup>Le groupe  $O_h$  est le produit du groupe octaédral  $O$ , isomorphe à  $T_d$  par le groupe de l'inversion  $C_i$ . Les représentations irréductibles symétriques et antisymétriques par rapport à l'inversion sont notées respectivement  $\Gamma^+$  et  $\Gamma^-$ . Les notations  $\Gamma_{25}'$ ,  $\Gamma_{15}'$ ,  $\Gamma_2'$ , dues à Bethe et utilisées en théorie des bandes correspondent à  $\Gamma_5^+$ ,  $\Gamma_4^+$  et  $\Gamma_2^-$ .

la somme étant prise sur les 3 bandes de valence\*. Les  $F_j(r)$  sont fonctions propres du système d'équations de masse effective

$$\left[ \sum_{j,j'=1}^3 D_{jj'}^{\alpha\beta} (-i\nabla_{\underline{\alpha}})(-i\nabla_{\underline{\beta}}) - \lambda \varepsilon_j + \frac{e^2}{\kappa r} \right] F_j(r) = E F_j(r)$$

Les coefficients  $D_{jj'}^{\alpha\beta}$ , sont des paramètres de la bande de valence, déterminés généralement par des expériences de résonance cyclotron ;  $\varepsilon_j = 0$  pour les quatre équations correspondant à  $\Gamma_8^+$  et  $\varepsilon_j = 1$  pour les deux autres.

$\psi(r)$  est fonction propre du moment angulaire total  $T^2 = (L + J)^2$  où  $L$  et  $J$  sont respectivement associés à  $F_j(r)$  et  $\varphi_j(r)$ . Pour un couplage spin-orbite infini, le nombre quantique  $J = L + S$  où  $L$  est le moment angulaire lié aux orbitales  $p_3^+$  sera un bon nombre quantique ; si l'on admet que les fonctions enveloppes  $F_j(r)$  sont hydrogéoïdes, leurs parties angulaires sont les bases des représentations irréductibles du groupe de rotation pure correspondant à  $L = 0, 1, 2, \dots$ . Les fonctions  $F_j(r)$  peuvent donc être classées suivant les représentations du groupe de symétrie du site de l'impureté,  $T_d$ , qui seront engendrées par les R.I.  $D_{(L)}^+$  du groupe de rotation pure

|         |              |             |                |               |                       |       |
|---------|--------------|-------------|----------------|---------------|-----------------------|-------|
| $L = 0$ | correspondra | $D_{(0)}^+$ | qui engendrera | $\Gamma_1$ de | $T_d$                 | -     |
| $L = 1$ | "            | $D_{(1)}^-$ | "              | "             | $\Gamma_5$ de         | $T_d$ |
| $L = 2$ | "            | $D_{(2)}^+$ | "              | "             | $\Gamma_3 + \Gamma_5$ |       |

Les représentations associées aux fonctions d'onde totales s'obtiennent en faisant le produit direct des représentations ci-dessus avec les représentations  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_8$  de  $\overline{T}_d$  compatibles avec  $\Gamma_8^+$  et  $\Gamma_1^+$  de  $\overline{O}_h$ , ce qui conduira à deux séries de niveaux :  $\Gamma_L \times \Gamma_8$  et  $\Gamma_L \times \Gamma_7$ . Les états excités  $\Gamma_L \times \Gamma_7$

---

\*Pour  $k \neq 0$ ,  $\Gamma_8^+$  se sépare en deux bandes, ce qui, avec  $\Gamma_7^+$ , fait trois bandes de valence.

sont les états finals des transitions observées dans le silicium aux énergies supérieures à l'énergie d'ionisation de l'impureté<sup>6,7</sup>. (On obtiendra naturellement un résultat identique en calculant les représentations de  $\overline{T}_d$  engendrées par  $D_{(T)} = D_{(L)} \times D_{(J)}$  où  $J = 3/2$  ou  $1/2$ ). Pour obtenir une classification simple des niveaux, nous avons fait une première hypothèse sur la nature des fonctions  $F(r)$ . Les calculs variationnels de MENDELSON et al. pour le germanium établissent l'ordre de grandeur et le sens de la levée de dégénérescence liée à la réduction des représentations dans la limite hydrogénoïde. Les notations adoptées par ces auteurs indiquent aussi le nombre de noeuds de la partie radiale de  $F(r)$  et la parité de  $F(r)$ . L'état fondamental  $\Gamma_8$  ("1s") est donc noté  $8 + 0$ , l'état  $\Gamma_8$  "2s",  $8 + 1$ , etc... Pour les états excités "p" un second symbole est nécessaire pour différencier les deux représentations  $\Gamma_8$ , soit  $8 - 01$ ,  $8 - 11$ , ... et  $8 - 02$ ,  $8 - 12$ , ... Toutes les transitions à partir de l'état fondamental  $\Gamma_8$  sont théoriquement permises, cependant, celles entre états de même parité auront une faible intensité. La figure 1 montre un schéma qualitatif de la répartition des niveaux pour  $\lambda \rightarrow \infty$ . Les transitions des centres accepteurs observées dans le germanium vérifient assez bien le cas  $J = 3/2$  du fait de la différence importante entre les énergies d'ionisation des impuretés et l'énergie d'interaction spin-orbite. Les transitions des centres accepteurs dans le silicium sont plus difficiles à interpréter du fait, nous l'avons déjà signalé, de l'interaction spin-orbite plus faible, mais aussi de la forte variation de l'énergie d'ionisation d'une impureté à l'autre. (Le rapport entre les énergies d'ionisation les plus faibles et les plus fortes passe de 1,24 dans le germanium à 3,54 dans le silicium !). A la vue des résultats expérimentaux, on peut admettre, par exemple, que les états  $8 + 1$  et  $8 - 02$  sont inversés. Les transitions  ${}^4\Gamma_8$  ( $J = 3/2$ )  $\rightarrow$   $\Gamma$  ( $J = 1/2$ ) à des énergies comprises entre l'énergie d'ionisation de l'impureté,  $E_i$  et  $E_i + \lambda$  ont été observées pour tous les centres accepteurs III dans le silicium<sup>6,7</sup>; les états finals sont les états excités  ${}^2\Gamma_6$  car  ${}^4\Gamma_8$  est exclu en fonction des résultats obtenus par piezoabsorption<sup>7</sup>.

Pour un couplage spin-orbite nul, les fonctions de Bloch forment la base de la représentation  $\Gamma'_{25} (\Gamma_5^+)$  à 3 dimensions. Les représentations correspondant à  $\psi(r)$  sont  $\Gamma'_{25} \times D_0^+$  pour les états "ls" et  $\Gamma'_{25} \times D_1^-$  pour les états "np". Les représentations de  $T_d$  sont respectivement  $\Gamma_5$  et  $\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$ . Le couplage du spin du trou lié avec le moment angulaire total conduit à la classification ci-dessous

$$\Gamma_5 \times D_{(1/2)} = \Gamma_7 + \Gamma_8 \quad \text{"ls"}$$

$$\Gamma_1 \times D_{(1/2)} = \Gamma_6$$

$$\Gamma_3 \times D_{(1/2)} = \Gamma_8 \quad \text{"np"}$$

$$\Gamma_4 \times D_{(1/2)} = \Gamma_6 + \Gamma_8$$

$$\Gamma_5 \times D_{(1/2)} = \Gamma_7 + \Gamma_8$$

On retrouve le même nombre de niveaux et les mêmes symétries que pour un couplage spin-orbite infini, ce qui est normal car on a effectué deux opérations identiques dans un ordre différent, mais l'absence de couplage réunit les deux séries de niveaux. Cette situation est assez bien illustrée par les transitions dues à l'aluminium dans le diamant<sup>8</sup>. Les résultats expérimentaux laissent penser que, dans ce cas, l'état fondamental le plus profond est  $\Gamma_8$  et non  $\Gamma_7$ .

L'approximation de la masse effective peut naturellement être appliquée aux centres interstitiels monoélectroniques en tenant compte de la symétrie effective du site. La théorie des centres monoélectroniques peut être étendue avec quelques réserves aux centres biélectroniques : les énergies d'ionisation sont les valeurs propres d'une équation de masse effective

analogue à l'hamiltonien de l'atome d'hélium, mais cette méthode, appliquée au soufre dans le silicium et au sélénium dans le germanium, comporte de sérieuses difficultés si on veut l'utiliser pour les centres accepteurs. D'autre part, à mesure que l'énergie d'ionisation croît, il est de moins en moins justifié d'écrire la fonction d'onde totale comme le produit d'une fonction de Bloch par une fonction enveloppe, même si l'hamiltonien de masse effective tient compte de l'interaction entre les deux particules. La symétrie des niveaux associés à la particule liée avec l'énergie la plus faible peut toutefois être déterminée moyennant certaines hypothèses. C'est ainsi que dans le cas des centres accepteurs biélectroniques tels que le zinc, le cadmium ou le mercure dans le germanium, si l'on néglige l'interaction entre les deux trous liés, la fonction d'onde totale est le produit des fonctions d'onde des particules séparées ; en prenant les conventions de la référence 9, les niveaux seront notés  $(8 + 0)^2$ ,  $(8 + 0)(8 - 01)$ ,  $(8 + 0)(8 + 1)$ , etc... Les représentations associées à l'état fondamental  $(8 + 0)^2$  sont  $\Gamma_8 \times \Gamma_8 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + 2\Gamma_4 + 2\Gamma_5$  ; elles correspondent au couplage  $j - j$  de deux particules  $j = 3/2$ . On voit que les états associés à  $D_{(3)}^+$  engendrant  $\Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5$  sont rejetés en appliquant le principe d'exclusion de PAULI, de même que l'état  $D_{(1)}^+$  engendrant  $\Gamma_4$ . Les seuls états permis sont ceux associés à  $J = 0$  et  $J = 2$ , représentés par  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_3 + \Gamma_5$ . Ces états seront séparés par l'énergie d'interaction coulombienne agissant comme une perturbation, et, par analogie avec la loi de HUND, on peut penser que le niveau  $\Gamma_3 + \Gamma_5$  sera le plus profond. En comparant les résultats expérimentaux pour les centres accepteurs des groupes II et III, il paraît licite de négliger l'interaction coulombienne pour les états excités des premiers.

c) - Action d'un champ magnétique sur la symétrie des niveaux d'impureté.

L'hamiltonien de masse effective d'un porteur lié à un centre d'impureté en présence d'un champ magnétique homogène définit par un potentiel vecteur  $\underline{A}(\underline{r})$  s'écrit, en négligeant l'interaction spin-champ magnétique :

$$H = (\underline{p} - e\underline{A}/c)^2/2m^* - e^2/\kappa r$$

où  $\underline{p} = -i\hbar \underline{\nabla}$  et  $2\underline{A} = \underline{r} \times \underline{B}$

Dans le cas des centres donneurs, l'hamiltonien précédent s'écrit :

$$H = -\frac{1}{2} [(p_x^2 + p_y^2)/m_t + p_z^2/m_\ell] - \frac{e^2}{\kappa r} + H_1 + H_2$$

Le premier terme est l'hamiltonien à champ nul,

$$H_1 = \frac{e}{2c} \left\{ [(zB_y - yB_z)p_x + (xB_z - zB_x)p_y] / m_t + (yB_x - xB_y)p_z / m_\ell \right\}$$

est le terme responsable de l'effet Zeeman linéaire,

$$H_2 = \frac{e^2}{8c^2} \left\{ [z^2(B_x^2 + B_y^2) - 2z(B_x B_z x + B_y B_z y) + (x^2 + y^2)B_z^2] / m_t + (yB_x - xB_y)^2 / m_\ell \right\}$$

correspond à l'effet Zeeman quadratique.

1/- Effet Zeeman linéaire<sup>10</sup>

L'effet Zeeman linéaire correspond à la levée de dégénérescence des états  $p_\pm$  ( $m = \pm 1$ ) sous l'effet du champ magnétique. Les états  $s$  et  $p_0$  ne présentent pas, au premier ordre, de déplacement dû à l'effet Zeeman. Les fonctions enveloppes des états  $p_\pm$  sont, nous l'avons vu, des fonctions paires de  $z$  de la forme  $f(r^2, z^2) \exp \pm i\varphi$  ; en conséquence, seules les puissances paires de  $z$  figurant dans  $H$ , interviennent dans l'élément de matrice de perturbation, qui s'écrit :

$$\frac{eB}{2m_t c} \langle F_{\pm} | x p_y - y p_x | F_{\pm} \rangle$$

En passant en coordonnées sphériques, on montre facilement que  $\langle F_{\pm} | H_{\perp} | F_{\pm} \rangle = \pm \hbar$ . Le déplacement des niveaux est donc symétrique par rapport à la position à champ nul et il est égal à

$$E_{p_+} - E_{p_-} = \hbar \omega_t \cos \beta, \quad \omega_t = \frac{eB}{m_t c}$$

où  $\beta$  est l'angle entre le champ magnétique et l'axe  $z$ .

L'effet Zeeman observé dépend de la masse effective transverse et de la composante de  $B$  parallèle au grand axe de l'ellipsoïde (axe  $z$ ) mais aussi de la direction des ellipsoïdes dans le cristal. Nous allons traiter en détail le cas du silicium car il nous servira plus loin.

Dans le silicium, les ellipsoïdes sont orientés dans les directions  $(100)$ ,  $(\bar{1}00)$ ,  $(010)$ ,  $(0\bar{1}0)$ ,  $(001)$  et  $(00\bar{1})$ , nous les notons 1, 2, 3, 4, 5 et 6 et choisissons  $z$  dans la direction  $(100)$ . Il est commode d'étudier la variation du nombre et de la séparation des composantes Zeeman en fonction de l'angle  $\theta$  entre l'axe  $z$  et le champ magnétique se déplaçant dans le plan  $(110)$ . Pour  $\theta = 0$ , on observe un triplet dû à la superposition du doublet des ellipsoïdes 1 et 2, dont la séparation est maximum ( $\beta = 0$ ) et de la raie non déplacée due aux quatres autres ( $\beta = \pi/2$ ). Quand  $\theta$  croît, la séparation du doublet décroît et la raie centrale se dédouble (le plan  $(110)$  est un plan de symétrie pour les ellipsoïdes) ; pour  $\theta \approx 55^\circ$  les quatre composantes ont la même séparation  $0,575 \hbar \omega_t$  et l'on n'observe plus qu'un doublet : En effet, pour cette valeur de  $\beta$ ,  $B$  est parallèle à l'axe  $(111)$  qui est un axe de symétrie pour les ellipsoïdes. Au-delà réapparaissent les quatre composantes qui deviennent un triplet pour  $\beta = \pi/2$  (direction  $(011)$ ). Le doublet, de séparation  $0,707 \hbar \omega_t$  est dû aux quatre ellipsoïdes du plan

xy. Les calculs précédents s'arrêtent au premier ordre. Cette approximation a été jugée suffisante par ZWERDLING et al pour le niveau  $2p_{\pm}$  du bismuth dans le silicium dans les configurations  $B || (111) || \underline{E}$  et  $\underline{A} || (111) || \underline{E}_{\pm}$  et  $B || (110) || \underline{E}$  mais l'accord pour les niveaux supérieurs est amélioré en considérant au deuxième ordre l'interaction avec les niveaux voisins détectables optiquement<sup>11</sup>.

La polarisation des composantes est facile à prédire<sup>11</sup> : l'énergie absorbée est proportionnelle à  $| \langle F_{ls} | \underline{E} p | F_{p_{o,\pm}} \rangle |^2$ , pour un ellipsoïde. La forme des  $F_{p_{o,\pm}}$  montre que pour les transitions  $ls \rightarrow p_o$ , elle est proportionnelle à  $| \langle F_{ls} | p_z | F_{p_o} \rangle |^2 \cos^2 \alpha$  où  $\alpha$  est l'angle entre le champ électrique du rayonnement  $\underline{E}$  et le grand axe de l'ellipsoïde (ici, l'axe z) et à  $| \langle F_{ls} | p_{x,y} | F_{p_{\pm}} \rangle |^2 \sin^2 \alpha$  pour les transitions  $ls \rightarrow p_{\pm}$ . Si  $\underline{e}$  est le vecteur de propagation du rayonnement, la polarisation des diverses composantes est donnée ci-dessous

- 1)  $\beta = 0$       $B || (100) || \underline{E}$      singulet non déplacé  
                   $\underline{B} || (100) || \underline{E}$      triplet
- 2)  $0 < \beta < 55^\circ$      quartet partiellement polarisé
- 3)  $\beta \approx 55^\circ$       $B || (111)$      doublet non polarisé
- 4)  $\beta = \pi/2$       $B || (011) || \underline{E}$      triplet  
                   $\underline{B} || (011) || \underline{E}$       $\left\{ \begin{array}{l} e || (100) \text{ triplet} \\ e || (011) \text{ doublet} \end{array} \right.$

Les résultats précédents se retrouvent par la théorie des groupes : à champ nul, le G.S.E. est  $C_{2v}$  et la R.I. de  $C_{\infty v}$  pour  $m = \pm 1$  est  $E_1$ . On a le tableau ci-après :

Direction de  $\vec{B}$  Groupe de symétrie  
de l'impureté

G.S.E.

$\Gamma_{\text{ellips.}}$

$\Gamma_{\text{imp}}$

|       |       |                    |                                                            |                      |                      |                   |                         |           |
|-------|-------|--------------------|------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|-------------------|-------------------------|-----------|
| (100) | $S_4$ | $C_2$<br>(1,2)     | $\left\{ \begin{array}{l} B \\ B \end{array} \right\}$     | $m = +1$<br>$m = -1$ | $E$<br>$E$           | $E$<br>$2(A+B+E)$ | $+1$<br>$\pm 1$<br>$-1$ | $x, y$    |
|       |       | $C_1$<br>(3,4,5,6) | $\left\{ \begin{array}{l} A_L \\ A_L \end{array} \right\}$ | $m = +1$<br>$m = -1$ | $A+B+E$<br>$A+B+E$   | $E$               |                         |           |
| (111) | $C_3$ | $C_1$<br>(1,3,5)   | $\left\{ \begin{array}{l} A_L \\ A_L \end{array} \right\}$ | $m = +1$<br>$m = -1$ | $A+E$<br>$A+E$       | $2(A+E)$          | $+1$                    | $x, y, z$ |
|       |       | $C_1$<br>(2,4,6)   | $\left\{ \begin{array}{l} A_L \\ A_L \end{array} \right\}$ | $m = +1$<br>$m = -1$ | $A+E$<br>$A+E$       | $2(A+E)$          | $-1$                    |           |
| (011) | $C_s$ | $C_s$ (1)          | $A'+A''$                                                   | $m = \pm 1$          | $A'+A''$             | $2(A'+A'')$       | $+1$                    | $x, y, z$ |
|       |       | $C_s$ (2)          | $A'+A''$                                                   | $m = \pm 1$          | $A'+A''$             | $2(A'+A'')$       | $\pm 1$                 |           |
|       |       | $C_1$<br>(3,5)     | $\left\{ \begin{array}{l} A_L \\ A_L \end{array} \right\}$ | $m = +1$<br>$m = -1$ | $A'+A''$<br>$A'+A''$ | $2(A'+A'')$       | $\pm 1$                 |           |
|       |       | $C_1$<br>(4,6)     | $\left\{ \begin{array}{l} A_L \\ A_L \end{array} \right\}$ | $m = +1$<br>$m = -1$ | $A'+A''$<br>$A'+A''$ | $2(A'+A'')$       | $-1$                    |           |

Un léger désaccord existe cependant dans le cas  $\underline{B} || (011)$  : la théorie des groupes prévoit trois composantes non polarisées.

Pour le germanium, les directions des ellipsoïdes sont  $(111)$ ,  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ,  $(\bar{1}11)$  et  $(1\bar{1}\bar{1})$ . On vérifie que lorsque  $\beta$  croît de 0 à  $\pi/2$ , dans les mêmes conditions que pour le silicium, le niveau  $E + T_1 + T_2$  se divise en un triplet, un sextet, un quintet, un sextet, un quadruplet, un sextet et un triplet. On voit que le quadruplet, qui correspond à  $\underline{B} || (111)$  sera observable pour  $\underline{E} \perp \underline{B}$  ; pour  $\underline{E} || \underline{B}$ , on n'observera qu'un doublet.

2/ - EFFET ZEEMAN QUADRATIQUE -

Il se manifeste par un déplacement des niveaux avec le champ magnétique. Dans le cas de  $\underline{B}$  contenu dans le plan (110) et parallèle à l'axe (111), les six ellipsoïdes sont équivalents : nous posons  $B_z = |\underline{B}| \cos 55^\circ = B_1$  et  $B_x = B_y = |\underline{B}|/\sqrt{2} \sin 55^\circ$ . Dans ce cas, l'expression de  $H_2$  en coordonnées cylindriques est :

$$H_2 = \frac{e^2}{2c^2} \left\{ [2 z^2 B_1^2 - 2z \rho (\cos \varphi + \sin \varphi) B_1 B_2 + \rho^2 B_2^2] / m_t + \rho^2 B_1^2 / m_\ell \right\}$$

La parité des fonctions enveloppes est telle que  $\langle F | z \rho (\cos \varphi + \sin \varphi) | F \rangle = 0$  et  $H_2$  se ramène à :

$$H_2' = \frac{e^2}{2c^2} \left\{ [2z^2 B_1^2 + \rho^2 B_2^2] / m_t + \rho^2 B_1^2 / m_\ell \right\}$$

On voit que l'évaluation des éléments de matrice  $\langle F | H_2' | F \rangle$  doit permettre de déterminer  $m_\ell$ ,  $m_t$  étant déjà obtenu par l'effet Zeeman linéaire.

Pour l'état  $2p_0$  le déplacement  $E_2' (2p_0)$  est proportionnel à :

$$\int_0^\infty \int_0^\infty \exp \left( -(\rho^2/a^2 + z^2/b^2)^{1/2} \right) [z^4 + Az^2 \rho^2] \rho d\rho dz$$

En prenant  $F_{2p_\pm} \propto \rho \exp \left( -1/2 (\rho^2/a^2 + z^2/b^2)^{1/2} \right) \exp (\pm i\varphi)$ . On trouve de même :

$$E_2' (2p_\pm) \propto \int_0^\infty \int_0^\infty \exp \left( -(\rho^2/a^2 + z^2/b^2)^{1/2} \right) [z^2 \rho^2 + \rho^4] \rho d\rho dz$$

Dans l'approximation sphérique,  $m_t$  et  $m_l$  sont remplacées par une valeur moyenne isotrope  $m^*$  donnée par :

$$1/m^* = \frac{1}{3} (1/m_l + 2/m_t)$$

Le terme quadratique se simplifie : si nous choisissons l'axe  $z$  parallèle à  $\underline{B}$  :

$$H'_2 = \frac{e^2}{8m^* c^2} \rho^2 B^2$$

Les éléments de matrice sont calculés à partir des fonctions d'onde hydrogéoïdes  $\psi_{n, \ell, m}$  ; on trouve :

$$\langle \psi_{n, \ell, m} | r^2 | \psi_{n, \ell, m} \rangle = \frac{n^2}{2} \left( \frac{h^2}{m^* e^2} \right)^2 [5n^2 - 3\ell(\ell + 1) + 1]$$

$$\langle \psi_{n, \ell, m} | \rho^2 | \psi_{n, \ell, m} \rangle = \langle \psi_{n, \ell, m} | r^2 | \psi_{n, \ell, m} \rangle \left[ \frac{2\ell^2 + 2\ell - 2 + 2m^2}{(2\ell - 1)(2\ell + 3)} \right]$$

$$\text{soit } E'_2(p_0) = \frac{(nh^2 \omega_c)^2}{8m^* e^4} n^2 (n^2 - 1) \text{ pour les transitions } p_0 \text{ et}$$

$$E'_2(p_{\pm}) = 2 E'_2(p_0) \text{ pour les transitions } p_{\pm}.$$

Le calcul précédent n'a qu'une valeur qualitative en raison de l'approximation sphérique, il montre cependant que l'effet Zeeman quadratique croît très rapidement avec l'état d'excitation : à champ donné les déplacements des niveaux 3p, 4p et 5p seront dans des rapports 6, 20 et 50 avec celui du niveau 2p.

### 3/- CAS DES CHAMPS FORTS -

Nous venons de voir comment, dans un modèle hydrogénoïde, il est possible de traiter l'action du champ magnétique sur les niveaux d'impureté en considérant que les termes dépendant du champ magnétique sont suffisamment petits pour être calculés par la théorie des perturbations. Il faut cependant garder en mémoire que la T.M.E. assimile le terme cinétique de l'hamiltonien de masse effective à celui de l'électron libre ; or ce terme est affecté par la présence du champ magnétique, qui modifie l'énergie de l'électron libre et la densité d'états en fonction de l'énergie .

L'hamiltonien d'une particule de charge  $e$ , de masse  $m$  et de spin  $s$  soumise à un champ magnétique  $\underline{B}$  défini par un potentiel vecteur  $\underline{A}(\underline{r})$  s'écrit :

$$H = (\underline{p} - e\underline{A}/c)^2/2m^* + g \mu_B \underline{s} \cdot \underline{B} \quad (|\underline{B}| = B_z)$$

où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr et  $g$  l'équivalent du facteur de spin en spectroscopie atomique<sup>\*</sup>.

Dans le cas d'un électron de conduction, de masses effectives  $m_l$  et  $m_t$ , l'expression de l'hamiltonien précédent en coordonnées cylindriques sans le terme d'interaction spin-champ magnétique est :

$$H_e = H(\rho, \varphi) + H(z) = - \left( \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) / 2m_t - \frac{i\hbar\omega_t}{2} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{m_t \omega_t^2}{8} \rho^2 + p_z^2 / 2m_l$$

Les fonctions propres de  $H(\rho, \varphi)$  sont de la forme :

$$\phi_{l,m}(\rho, \varphi) = \text{Cste } \lambda^{-1} (\rho/\lambda)^{-m} I_l^{|m|}(\rho^2/2\lambda^2) \exp(-\rho^2/4\lambda^2) \exp im \varphi \quad |m| \leq l$$

---

<sup>\*</sup> Dans la littérature anglo-saxonne le paramètre  $g$  est appelé 'g-factor'.

où  $\lambda^2 = \hbar c / e B_z$  et  $L_\ell^m(x)$  sont les polynômes associés de Laguerre. Les valeurs propres de  $H_e$  sont :

$$E_{\ell, p_z} = \hbar \omega_t \left( \ell + \frac{1}{2} \right) + p_z^2 / 2m_\ell + \frac{\hbar e}{2m_o c} g m_s B_z \quad (m_s = \pm 1/2)$$

L'énergie de l'électron de conduction dans le plan x y est celle d'un oscillateur harmonique de fréquence  $\omega_t$ . Les niveaux définis par  $E_\ell = \hbar \omega_t (\ell + 1/2)$  sont appelés niveaux de Landau et leur séparation est

$$\Delta E_\ell \text{ (meV)} = 1,1577 \times 10^{-2} B \text{ (kG)} m_o / m_t$$

Si  $B = 50$  kG,  $\Delta E_\ell = 3,22$  meV pour le silicium, 7,05 meV pour le germanium et 44,5 meV pour l'antimoniure d'indium.

L'équation de masse effective d'un électron lié à un atome d'impureté s'obtient en ajoutant à  $H_e$  le terme d'interaction coulombienne  $-e^2/\kappa r$ . Aux champs faibles, nous avons vu comment on pouvait calculer les effets Zeeman linéaire et quadratique en considérant  $\frac{i\hbar\omega_t}{2} \frac{\partial}{\partial \varphi}$  et  $\frac{m_t\omega_t^2}{8} \rho^2$  comme des termes perturbateurs. Cependant, aux champs forts, c'est le terme coulombien qui constitue une perturbation ; on montre que dans ce cas, la fonction d'onde totale de l'électron lié s'écrit :

$$\psi_{\ell, m, \mu}(\rho, \varphi, z) = \Phi_{\ell, m}(\rho, \varphi) f_{\ell, m, \mu}(z)$$

où les fonctions  $f_{\ell, m, \mu}(z)$  sont solutions de l'équation :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_\ell} \frac{d^2}{dz^2} + V_{\ell, m}(z) - E_{\ell, m, \mu} \right) f_{\ell, m, \mu}(z) = 0$$

où

$$V_{\ell, m}(z) = -\frac{e^2}{\kappa r} \cdot \langle \Phi_{\ell, m} | \frac{1}{r} | \Phi_{\ell, m} \rangle$$

Nous ne sommes intéressés que par les valeurs propres discrètes de l'équation précédente, dont les énergies rapportées au niveau de Landau  $\ell$  sont  $E_{\ell,m,\mu}$  ; les états correspondants sont désignés par  $(\ell,m,\mu)$ . Le nombre quantique  $\mu$  est identique au nombre quantique  $q$  introduit par KOHN et al<sup>12</sup> pour la solution de l'E.M.E. dans la limite adiabatique : il représente le nombre de noeuds de  $f_{\ell,m,\mu}(z)$ . La parité  $P = (-1)^{m+\mu}$  et  $m$  sont de bons nombres quantiques et les niveaux pour lesquels  $m = P$  ne peuvent pas être dégénérés : ces niveaux ne peuvent donc pas se croiser quand le champ magnétique augmente. Le comportement de  $E_{\ell,m,\mu}$  a été étudié par BOYLE et al qui ont montré que  $E_{\ell,m,0}$  tend vers  $-\infty$  comme  $-(\text{Log } a^2/\lambda^2)^2$  quand  $B$  tend vers l'infini<sup>13</sup> ; on voit également qu'en champ fort, un état  $n_s$  se transforme en  $(0,0,2(n-1))$ , un état  $np_0$  en  $(0,0,2n-3)$ , un état  $np_-$  en  $(0,-1,2(n-2))$ , un état  $np_+$  en  $(1,1,2(n-2))$ . En particulier, un état  $2p_{\pm}$  donne à champ fort les deux états  $(1,1,0)$  et  $(0,-1,0)$ , dont les énergies sont  $\frac{3}{2}\hbar\omega_t - \text{Cste} (\text{Log } a^2/\lambda^2)^2$  et  $\frac{1}{2}\hbar\omega_t - \text{Cste} (\text{Log } a^2/\lambda^2)^2$ . La pente de la courbe donnant la variation de l'énergie des transitions en fonction du champ magnétique passe donc de  $\frac{eh}{2m_t c}$  à champ faible à  $\approx \frac{3}{2} \frac{eh}{m_t c}$  à champ fort pour la transition  $2p_+$  ; pour la transition  $2p_-$ , on trouve respectivement  $-\frac{eh}{2m_t c}$  et  $\frac{eh}{2m_t c}$ .

B/- CORRECTIONS A LA THEORIE DE LA MASSE EFFECTIVE.

La validité de la T.M.E. peut être appréciée en comparant les énergies des niveaux calculées et celles déduites de l'expérience. Pour l'état fondamental, les résultats sont donnés dans le tableau 3 ; les distances entre niveaux excités sont comparés dans les tableaux 4 et 5. Pour les centres donneurs, on observe une étroite corrélation entre les intervalles calculés et les distances entre les raies du spectre d'excitation, et l'identification a posteriori des transitions est relativement simple. Il n'en est pas de même pour les centres accepteurs ; en effet, l'interaction spin-orbite complique le problème, ce qui nécessite certaines hypothèses simplificatrices : il s'ensuit que les corrélations entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales sont moins évidentes et que l'identification des transitions est parfois incertaine. C'est pourquoi les transitions observées dues aux centres accepteurs sont désignées par les lettres de l'alphabet vers les énergies décroissantes.

Les résultats expérimentaux montrent que si l'énergie de l'état fondamental varie sensiblement avec la nature chimique de l'impureté, l'énergie des états excités rapportée à la bande de valence ou de conduction y est peu sensible et que l'intervalle entre transitions est à peu près conservé d'une impureté à l'autre. Ce résultat n'est pas tout à fait inattendu, en effet, dans la T.M.E., la particule est soumise à un potentiel coulombien central ; le fait d'y utiliser la constante diélectrique macroscopique  $\kappa$  a une signification pour les états excités dont les fonctions d'onde, nulles au site de l'impureté, ont une valeur finie dans un volume important du cristal. En particulier, la dégénérescence des états s ( $m = 0$ ) donneurs est levée par la contrainte au site de l'impureté : le niveau fondamental est donc en fait un doublet  $A_1 + T_1$  dans le cas du germanium et un triplet  $A_1 + E + T_1$  dans le cas du silicium. Le calcul des coefficients  $\alpha_i^\Gamma$  inter-

venant dans les fonctions d'onde  $\psi_{\Gamma}(r) = \sum_{i=1}^N \alpha_i^{\Gamma} F_i(r) \varphi(k_i, r)$  montre que les deux fonctions  $\psi_E(0)$  et  $\psi_{T_1}(0)$  sont nulles et l'on peut s'attendre à ce que ces états soient assez bien décrits par la T.M.E. Il n'est donc pas fortuit que les énergies moyennes de ces états (Tableau 3) soient voisines de celles données par la T.M.E.

Pour les centres accepteurs, l'énergie d'ionisation obtenue par la T.M.E. dépend de la qualité des fonctions enveloppes choisies, étant entendu qu'elle va de pair avec la complexité des fonctions d'onde : ainsi, pour le germanium, SUZUKI et al<sup>14</sup> ont obtenu une énergie d'ionisation en meilleur accord avec l'expérience en incluant dans le calcul les paramètres de la bande de valence  $\Gamma_7$ . Une partie de la différence entre les valeurs théoriques du tableau provient des valeurs utilisées pour les paramètres intervenant dans les  $D_{jj}^{\alpha\beta}$ . On note que la dispersion des énergies d'ionisation des accepteurs est beaucoup plus faible pour le germanium que pour le silicium et qu'à la différence des donneurs, l'augmentation d'énergie avec le numéro atomique est monotone.

Les fonctions d'onde associées aux états donneurs  $nsA_1$  et aux états accepteurs  $(8+n)$  sont non nulles à l'origine où le potentiel d'écran coulombien n'agit plus. Il semble donc logique de faire intervenir une correction diélectrique à la T.M.E. Elle peut s'obtenir en divisant le cristal au voisinage du site de l'impureté en deux régions : l'une dans laquelle la constante diélectrique peut être prise égale à celle du cristal, l'autre est une sphère de rayon  $r_0$  dans laquelle on utilise une constante diélectrique locale, éventuellement anisotrope. Dans cette sphère, le potentiel pourra s'écrire :

$$V(r) = U(r) - U(r_0) - \frac{e^2}{\epsilon r_0} \quad (1)$$

en incluant dans les termes constants la polarisation du cristal par l'ion d'impureté et la condition de continuité du potentiel sur la sphère.

Il est intéressant de voir les hypothèses faites sur la nature de  $U(r)$  et la façon dont est choisi  $r_0$ . Au voisinage de l'impureté le potentiel auquel est soumise une particule est la différence entre le potentiel dû à l'impureté ionisée et celui de l'atome neutre du cristal, soit  $U_{Z_i \pm}(r) - U_{Z_c}(r)$  où  $Z_i$  et  $Z_c$  sont les numéros atomiques de l'impureté et de l'atome du cristal, qui peut encore s'écrire :

$$U_{Z_i \pm}(r) - \tilde{U}_{Z_i \pm}(r) = \frac{(Z_i - Z_c)e^2}{r}$$

en posant :

$$\tilde{U}_{Z_i \pm}(r) = U_{Z_c}(r) - (Z_i - Z_c) \frac{e^2}{r}$$

Ce dernier terme peut être considéré comme le potentiel d'un ion hypothétique dont la charge nucléaire non compensée  $(Z_i - Z_c)e$  interagit seulement avec la particule liée. Pour  $Z_i = Z_c \pm 1$ , ce terme peut être négligé car il se réduit à  $u_{Z_c}(r)$ . Dans ce cas on peut définir une constante diélectrique  $\epsilon(r)$  pour  $r \leq r_0$

$$[\epsilon_1(r)]^{-1} = (1 - (1 - \frac{1}{n}) \frac{r}{r_0})$$

Cette relation est à comparer avec la constante diélectrique microscopique à partir d'un site du cristal

$$[\epsilon_2(r)]^{-1} = \begin{cases} \exp(-\alpha r) + A(1 - \exp(-\beta r)) + B(1 - \exp(-\gamma r)) & r \leq r_1 \\ n^{-1} & r > r_1 \end{cases}$$

Pour le silicium, les paramètres sont donnés ci-dessous en unités atomiques

$$\alpha = 0,663 \quad , \quad \beta = 8,895 \quad , \quad \gamma = 3,02 \times 10^{-2} \quad , \quad A = 7,45 \times 10^{-2} \quad , \quad B = 1,10 \times 10^{-2}$$

la constante diélectrique macroscopique  $\kappa = 11,7$ .

La troncature pour  $r = r_1$  correspond au fait que  $\epsilon_2(r)$  n'est pas monotone et passe par un maximum légèrement supérieur à  $\kappa$ . On peut déterminer  $r_0$  en imposant que

$$\int \frac{d\tau}{r\epsilon_1(r)} = \int \frac{d\tau}{r\epsilon_2(r)}$$

ce qui donne toujours pour le silicium  $r_0 = 3,55 \text{ u.a.} = 1,88 \text{ \AA}$  (distance entre atomes voisins =  $2,35 \text{ \AA}$ ). Dans ces conditions, MULLER<sup>15</sup> a résolu l'hamiltonien de M.E. à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère en imposant aux solutions les conditions de continuité classique. Pour les détails du calcul, on se reportera à l'article original. Une autre méthode, suivie par CZAVINSKY<sup>16a et b</sup> consiste à négliger les termes constants du potentiel (1) à l'intérieur de la sphère et à prendre pour  $U_{Z_i^+}$  et  $U_Z$  deux potentiels de Thomas Fermi (le rayon  $r_2$  de la sphère est nécessairement inférieur à  $r_0$  étant donné le faible domaine de validité du potentiel choisi). A l'extérieur, c'est le potentiel  $e^2/\kappa r$  qui est utilisé. Dans la mesure où  $V(r)$  est la différence des deux potentiels  $U_{Z_i^+}$  et  $U_Z$ , sa dépendance de  $r$  est beaucoup moins forte que chacun des deux, si bien que l'approximation de M.E. est encore justifiable à l'intérieur de la sphère. En traitant  $V(r)$  comme une perturbation, le terme correctif est :

$$\int_0^{r_2} F_f^*(r) V(r) F_f(r) d\tau$$

où  $F_f^*(r)$  est la fonction enveloppe de l'état fondamental. Pour des raisons de simplicité on considère une masse effective isotrope et l'on néglige la contribution à la correction diélectrique comprise entre  $r_2$  et  $r_0$  ( $r_2$  est choisi égal à la mi-distance entre atomes voisins du cristal). La faible amélioration apportée en prenant une masse effective anisotrope vient de ce qu'au voisinage de  $r = 0$ , celle-ci ne possède plus grande signification.

A la correction diélectrique vient s'ajouter le déplacement du niveau fondamental sous l'effet de la contrainte. Cette contrainte résulte de la distorsion du réseau au site de l'impureté ; elle est responsable de la levée de dégénérescence chimique (Chemical Splitting<sup>\*</sup>). Le problème a été traité à partir d'un modèle macroscopique : l'atome d'impureté est assimilé à une sphère de rayon  $r_I + r_C$  où  $r_I$  et  $r_C$  sont les rayons covalents de l'atome d'impureté et de l'atome du cristal et le cristal à un milieu élastique isotrope. La sphère d'impureté est comprimée ou dilatée pour remplir une cavité du cristal, de rayon  $2r_C$ , ce qui l'amène au rayon  $(1 + \delta)2r_C$  ; le terme  $\delta$  qui est la variation relative du rayon de la sphère due à l'introduction de l'impureté est fonction des constantes élastiques du cristal et de la différence des rayons covalents  $r$ , soit :

$$\delta = \left( \frac{3C_{11} - 4C_{44}}{3C_{11}} \right) \frac{\Delta r}{2r_C}$$

La variation d'énergie potentielle due à la contrainte est  $\Delta U = E_1 \frac{\Delta V}{V} \approx 3\delta E_1$  où  $\Delta V$  est la variation de volume associée à la contrainte et  $E_1$  le potentiel de déformation du semiconducteur<sup>\*\*\*</sup>. Cette correction a été intégrée au calcul de l'énergie d'ionisation des donneurs dans le silicium, fait par MORITA et al en incluant un potentiel  $(Z_i - Z_C)e^2/r$  dans la T.M.E.<sup>17</sup>.

Les corrections obtenues par ces différentes méthodes sont réunies dans le tableau 5 : leur faiblesse commune est de prévoir une correction croissant avec le numéro atomique de l'impureté dans le cas des donneurs, tandis que dans le cas des accepteurs, les résultats ne sont guère meilleurs que ceux de la T.M.E. ; d'autre part, dans ce dernier cas, la valeur corrigée décroît avec le numéro atomique de l'impureté, ce que l'expérience infirme.

---

<sup>\*</sup>syn. 'valley-orbit splitting'

<sup>\*\*\*</sup>Voir l'Appendice 2 pour la définition du potentiel de déformation et des modules d'élasticité  $C_{ij}$ .

Les corrections décrites font surtout intervenir les propriétés "géométriques" et électrostatiques de l'impureté alors que la correction de l'état fondamental paraît résider davantage dans la nature chimique de l'impureté et dans la modification des orbitales atomiques lorsqu'on passe de la configuration où l'atome d'impureté est dans un état de contrainte minimale à une configuration  $sp^3$  dans laquelle les orbitales sont déformées.

Avant d'aborder le calcul des intensités et des largeurs des raies d'excitation électroniques, nous allons décrire qualitativement les spectres observés. Le critère minimal d'observation d'un spectre discret dont la limite est l'énergie d'ionisation  $E_i$  est une population suffisante du niveau fondamental, soit  $E_i/kT > 1$  et plus ce rapport est élevé, plus le spectre est intense et en principe bien résolu. En se reportant au tableau 2, on voit que, sauf pour le diamant, on devra refroidir l'échantillon. Si l'on utilise l'hélium liquide ( $kT = 0,3$  meV) on n'observera que les transitions à partir du niveau fondamental le plus profond  $f_0$  et il sera nécessaire d'élever la température pour étudier l'ensemble des niveaux donneurs fondamentaux. L'énergie du premier état excité est de l'ordre de  $E_i/2$ , si bien que sa population est négligeable, même à des températures plus élevées. Ces conditions préliminaires remplies, le spectre d'excitation consiste en un certain nombre de raies d'absorption, rarement plus de dix, dont la séparation décroît à mesure que l'énergie tend vers  $E_i$ .

L'intensité intégrée d'une transition entre l'état fondamental  $f$  et un état excité  $e$ , de dégénérescence  $g_f$  et  $g_e$  et dont les populations sont  $N_f$  et  $N_e$  est :

$$\frac{2\pi E_f}{3\hbar^2 c} \left( \frac{N_f}{g_f} - \frac{N_e}{g_e} \right) \sum_{k,l} | \langle \psi_{fk} | p | \psi_{el} \rangle |^2$$

La sommation est faite sur les  $g_f$  et  $g_e$  fonctions d'ondes associées aux deux états. Pour les centres donneurs, les fonctions d'ondes qui figurent dans les

éléments de matrice sont les combinaisons linéaires  $\psi_i = \sum_{j=1}^N \alpha_j^{(i)} F_j^{(i)}(\underline{r}) \varphi(\underline{k}_j, \underline{r})$ .  
On démontre que :

$$\langle \psi_m | p_\alpha | \psi_n \rangle = \frac{m_0}{i\hbar} E_{mn} \sum_{j=1}^N \alpha_j^{(m)*} \alpha_j^{(n)} \langle F_j^{(m)} | x_\alpha | F_j^{(n)} \rangle$$

En se plaçant dans des conditions telles que  $E_{f_0 f_1} \gg kT$ ,  $N_e = 0$ ,  $N_f = N_{f_0} = N$ ,  $g_{f_0} = 1$ , l'intensité intégrée est donnée par :

$$\frac{2\pi m_0^2 E_{f_0}^3 e}{3\hbar^4 c} N \left| \sum_{j=1}^N \sum_{\alpha} \frac{g_e}{\alpha_j^{(f_0)}} \alpha_j^{(\ell)} \langle F_j^{(f_0)} | x_\alpha | F_j^{(\ell)} \rangle \right|^2$$

Le calcul des intensités relatives a été fait pour les niveaux  $2p_0$ ,  $2p_{\pm 1}$ ,  $3p_0$ ,  $3p_{\pm 1}$  des donneurs dans le silicium<sup>1</sup>. L'accord avec l'expérience est seulement qualitatif car l'état fondamental  $A_1$  est assez mal décrit par la T.M.E. Les coefficients  $\alpha_j^{(i)}$  sont calculés par la théorie des groupes. A titre d'exemple les 3 fonctions  $\psi_{2p_0}^{(T_1)}$  pour le silicium sont :

$$\psi_{1_{2p_0}} = \frac{1}{\sqrt{2}} F_{1_{2p_0}} (\varphi_1(\underline{r}) - \varphi_2(\underline{r})) ,$$

$$\psi_{2_{2p_0}} = \frac{1}{\sqrt{2}} F_{3_{2p_0}} (\varphi_3(\underline{r}) - \varphi_4(\underline{r}))$$

et  $\psi_{3_{2p_0}} = \frac{1}{\sqrt{2}} F_{5_{2p_0}} (\varphi_5(\underline{r}) - \varphi_6(\underline{r}))$

où les indices 1, 2, 3, 4, 5 et 6 correspondent aux directions (100),  $(\bar{1}00)$ , etc...  $F_{3_{2p_0}}$  et  $F_{5_{2p_0}}$  se déduisent de  $F_{1_{2p_0}} = (\pi a^2 b)^{1/2} Z \exp(-(x^2 + y^2)/a^2 + z^2/b^2)^{1/2}$  par permutation circulaire de x, y et z.

Pour le silicium, théorie et expérience montrent que la transition  $1s A_1 \rightarrow 2p_{\pm}$  est la plus intense mais la théorie prévoit ensuite  $1s A_1 \rightarrow 3p_{\pm}$ ,  $\rightarrow 2p_0$  et  $\rightarrow 3p_0$  par ordre décroissant d'intensité. Dans cet ordre, BICHARD et al<sup>18</sup> ont observé  $\rightarrow 3p_{\pm}$ ,  $\rightarrow 2p_0$  et  $\rightarrow 3p_0$  pour le phosphore et l'arsenic tandis qu'à AGGARWAL<sup>19</sup> et l'auteur ont observé  $\rightarrow 2p_0$ ,  $\rightarrow 3p_{\pm}$  et  $\rightarrow 3p_0$  pour le phosphore. Les états finals des transitions permises par les règles de sélection à partir du niveau fondamental  $1s A_1$ , se réduisent à l'état  $T_1$ . Toujours à partir du même état, les transitions Raman sont permises vers E et  $T_1$ . Les transitions permises à partir des états  $1s E$  et  $1s T_1$  se calculent facilement à l'aide du tableau 1 et elles ont été étudiées en détail expérimentalement dans la référence 20. Des transitions optiques entre niveaux  $1s A_1$  et  $1s$  dégénérés ont été mises en évidence directement par des expériences de recombinaison radiative<sup>21</sup>. La transition Raman  $1s A_1 \rightarrow 1s E$  a été observée pour le phosphore dans le silicium, ainsi qu'une transition Raman entre l'état fondamental  $^4\Gamma_8$  et un état non accessible optiquement du bore dans le silicium<sup>22</sup>.

C/ - ELARGISSEMENT DES RAIES D'EXCITATION.

Parmi les conditions d'application de la T.M.E., nous retenons 1) que le potentiel  $V(r)$  varie faiblement sur une distance interatomique, sauf peut être au site de l'impureté et 2) que les fonctions enveloppes  $F(r)$  ont une probabilité de présence non nulle dans un volume important du cristal. Un ordre de grandeur de ce volume peut s'obtenir en supposant la masse effective isotrope : le rayon de Bohr effectif est  $a(\text{\AA}) = 0,53 \kappa m_0 / m^*$  ; les valeurs pour l'état fondamental sont : centres donneurs :  $36 \text{\AA}$  (Ge) et  $18 \text{\AA}$  (Si). Centres accepteurs :  $28 \text{\AA}$  (Ge) et  $13,5 \text{\AA}$  (Si). On voit donc que la particule liée, électron ou trou, sera sensible à des perturbations de relativement grande longueur d'onde.

Dans l'approximation de la masse effective, on calcule l'énergie d'un porteur lié à un ion d'impureté introduit dans le cristal parfait. KOHN<sup>23</sup> a montré que, dans ce cas, toutes les corrélations électrons-électrons et électrons-noyaux du cristal sont incluses dans les constantes  $m^*$  et  $\kappa$ . Cependant, la T.M.E. néglige l'interaction porteurs liés-porteurs liés, - impuretés, - porteurs libres et porteurs liés-phonons existant dans le cristal réel. Nous allons voir comment ces interactions sont responsables de la largeur non nulle des raies du spectres d'excitation et peuvent produire un déplacement des raies. Ces effets sont faibles, mais détectables et permettent d'apprécier le degré de validité des modèles physiques utilisés.

Nous étudierons, en premier, l'élargissement par effet Stark dû aux interactions électrostatiques, puis celui résultant de la variation des niveaux électroniques due à la propagation et à la présence des phonons dans le cristal.

a)- Effet Stark -

Dans l'approximation de la M.E., les centres d'impuretés sont considérés uniformément répartis dans un diélectrique isotrope, or le cristal réel contient à la fois des centres donneurs et accepteurs. Les centres majoritaire, en concentration  $N_{maj}$  déterminent en général le type du cristal et le rapport de la concentration en impuretés optiquement actives  $N_o = N_{maj} - N_{min}$  par la concentration en impuretés minoritaires  $N_{min}$  définit le taux de compensation  $C^{(*)}$ . A très basse température, la concentration en impuretés ionisées est  $2 N_{min}$ . A mesure que la température s'élève, il s'y ajoute le terme  $n(T)$  dû à l'ionisation thermique des centres d'impureté, qui produit une concentration identique en porteurs libres. Nous étudions d'abord ce terme.

Nous admettons que l'interaction entre la particule liée à un atome centré à l'origine et un ion de charge opposée est décrite par un potentiel perturbateur  $V_p$

$$V_p = e^2 \sum_i \frac{\exp(-|r - R_i|/\lambda)}{n |r - R_i|}$$

où  $R_i$  est le vecteur position de l'ion  $i$ . Le terme exponentiel, où  $\lambda$  est le rayon de Debye, tient compte de l'effet d'écran des porteurs libres. Pour les concentrations habituelles en impureté,  $r/R_i < 1$ . En utilisant le développement

$$\frac{1}{|r - R_i|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r^k}{R_i^{k+1}} P_k(\cos \theta_i) \quad , \quad r R_i = r R_i \cos \theta_i \quad ,$$

on voit que l'on peut séparer  $V_p$  en trois termes principaux :

---

<sup>\*</sup> Le taux de compensation est aussi défini par  $N_{maj}/N_{min}$  ou son inverse.

$$1) \quad V_{op} = \frac{e^2}{n} \sum_i \frac{\exp(-R_i/\lambda)}{R_i}$$

$$2) \quad V_{lp} = V_{op} \times \frac{r}{R_i} \cos \theta_i (1 + R_i/\lambda)$$

$$3) \quad V_{2p} = V_{op} \times \frac{r^2}{2R_i^2} (\cos^2 \theta_i (3 + 2R_i/\lambda + R_i^2/\lambda^2) - (1 + R_i/\lambda))$$

$V_{op}$ ,  $V_{lp}$  et  $V_{2p}$  sont les perturbations dues respectivement au potentiel, au champ électrique et au gradient de champ électrique produits par les ions d'impureté. Le premier terme décale l'énergie de tous les niveaux d'une quantité constante. Le deuxième correspond à l'effet d'un champ interne  $E_{int}$  constant :

$$V_{lp} = er E_{int} \sum_i^n \cos \theta_i$$

Ce terme a la même forme que la perturbation par un champ extérieur  $V_E$  :

$$V_E = er E_{ext} \cos \theta$$

Le terme  $V_{2p}$  est dû à l'inhomogénéité du champ, qui interagit par son gradient avec le moment quadripolaire de l'atome d'impureté. Le premier terme négligé est proportionnel à  $R_i^{-4}$  et il produit un effet Stark du deuxième ordre.

Pour une surface d'énergie ellipsoïdale centrée en  $k = 0$ , étant donné que la dégénérescence hydrogénoïde est levée et que  $V_{lp}$  change de signe sous l'effet d'une inversion,  $\langle F_n | V_{lp} | F_n \rangle = 0$  et l'effet Stark du premier ordre est nul. Plus généralement, ce résultat vient du fait que les éléments de matrice d'un vecteur polaire sont différents de zéro seulement pour les transitions entre états de parités différentes. (On notera que les éléments

de matrice de la composante selon l'axe des z d'un vecteur sont diagonaux par rapport au nombre quantique m ; il en résulte que pour l'état  $n = 2$  de l'atome de l'hydrogène, par exemple, la dégénérescence entre ( $\ell = 0, m = 0$ ) et ( $\ell = 1, m = 0$ ) est levée au premier ordre car l'élément de matrice  $\langle 0,0 | V_{1p} | 1,0 \rangle$  est non nul). Par contre, l'effet Stark du deuxième ordre :

$$\sum_{\ell' \neq \ell} \frac{|\langle F_{\ell} | V_{1p} | F_{\ell'} \rangle|^2}{E_{\ell} - E_{\ell'}}$$

est différent de zéro et l'on voit que le déplacement augmente l'énergie d'ionisation de l'état fondamental. En fait, nous avons vu que les fonctions enveloppes associées aux donneurs et aux accepteurs se transforment selon des combinaisons linéaires des R.I. du groupe  $\overline{T}_d$ , de telle sorte que l'on doit aussi observer un effet Stark du premier ordre, prédominant pour des valeurs faibles du champ électrique. La théorie des groupes permet de calculer la levée de dégénérescence et les règles de sélection pour une orientation déterminée du champ électrique, mais l'orientation du champ interne est quelconque (le champ macroscopique résultant est nul) et cette méthode n'est pas applicable ici.

La perturbation du deuxième ordre du champ interne a deux effets sur un niveau dégénéré : 1) un déplacement du centre de gravité de la raie 2) une levée de dégénérescence partielle. L'expérience montre que pour un champ extérieur, le déplacement de la raie et son élargissement varient bien avec le carré du champ<sup>24a</sup>. Mais nous avons vu que l'effet prédominant de l'interaction avec les impuretés ionisées en l'absence d'effet Stark du premier ordre était le terme d'inhomogénéité de champ. Ce terme, proportionnel à  $R_i^{-3}$ , donc à  $n(T)$  n'est sensible que pour des températures supérieures à 50°K. Les mesures d'élargissement par effet Stark interne sont indirectes car ce processus n'est pas le seul à intervenir.

La compensation du matériau introduit une concentration  $N_{\min}$  en impuretés ionisées de signe opposé. Le terme d'interaction est :

$$V_I = \frac{e^2}{\kappa} \left( \sum_{i=1}^{N_{\min}} (r_i - r_m)^{-1} - \sum_{j=1}^{N_{\min}} (r_j - r_m)^{-1} \right)$$

Dans cette relation, l'absence du terme d'écran est due au fait que la compensation n'introduit pas de porteurs libres ; on pourrait cependant l'inclure pour tenir compte de l'effet d'écran des charges de signe contraire. Si l'on suppose que la distribution d'impuretés ionisées est uniforme, l'effet d'inhomogénéité de champ est compensée et s'annule : la modification de la raie vient de l'effet Stark du deuxième ordre, que nous avons négligé pour l'ionisation thermique. Le déplacement est proportionnel au carré du champ interne et le coefficient de proportionnalité est le coefficient de déplacement de Stark de la raie qui dépend des éléments de matrice d'interaction : ainsi, pour un état  $(k,m)$  dégénéré, le coefficient de Stark  $t_s$  est donné par :

$$t_s = \frac{1}{2} \sum_{\ell \neq m} e^2 \left( \frac{|\langle F_m | r \cos \Theta | F_\ell \rangle|^2 + |\langle F_k | r \cos \Theta | F_\ell \rangle|^2}{E_m - E_\ell} \right)$$

si l'on néglige le déplacement de l'état fondamental.

Des expériences d'effet Stark en présence de champs extérieurs ont été réalisés par l'auteur<sup>25</sup> et par WHITE<sup>24a</sup>. La dernière étude a permis la détermination expérimentale des coefficients de déplacement de Stark.

b)- Interaction électron-phonon -

S'il est commode de considérer le cristal comme un milieu électriquement isotrope et homogène, ce modèle ne permet pas de traiter l'interaction électron lié-phonon, qui fait intervenir les propriétés dynamiques du réseau cristallin. Ce problème a été abordé par divers auteurs<sup>26,27</sup> en ayant pour référence les résultats expérimentaux antérieurs ou contemporains, de telle sorte que l'accord s'est dégradé à mesure que l'expérience s'affinait. Cette divergence entre la théorie et l'expérience a exigé une formulation moins directe du problème, mais qui donne la forme du spectre, donc la largeur de raie et nécessite un plus petit nombre d'hypothèses initiales.

On doit tout d'abord admettre qu'il existe deux effets majeurs de l'interaction électron-phonon sur les transitions entre l'état fondamental et les états excités : a) la création ou l'annihilation d'un ou de plusieurs phonons associés à chaque niveau d'énergie qui est représenté par une distribution centrée sur la valeur ''sans phonon'' et dont la forme dépend de l'intensité du couplage ; la largeur de raie étant en première approximation la somme des largeurs des deux niveaux ; b) la diminution de la durée de vie des états excités par création ou annihilation d'un ou de plusieurs phonons indépendamment de la transition considérée, qui produit un élargissement de la raie sans phonon<sup>28</sup>. Le premier cas est en quelque sorte un effet Raman inverse dans lequel le photon absorbé peut avoir une énergie  $E_{f.e} - E(q)_{LA}$ ,  $E_{f.e}$  ou  $E_{f.e} + E(q)_{LA}$ . L'intensité du couplage peut être envisagée comme une conséquence de la variation locale de l'énergie des bandes de valence ou de conduction sous l'effet de la dilatation ou de la compression du cristal par les ondes acoustiques. Il dépend alors du potentiel de déformation approprié et le calcul montre qu'il est plus faible pour le germanium que pour le silicium.

Nous n'exposerons pas la méthode générale de calcul dont on peut trouver le détail dans les références 29 et 30, mais nous préciserons certaines des hypothèses de départ : l'isotropie supposée du système est une hypothèse de travail qu'il importe de reconsidérer si l'on veut expliciter les éléments de matrice d'interaction à partir des fonctions enveloppes réelles. La seconde hypothèse qui est que les photons ne peuvent être absorbés que par les particules liées sans interaction mutuelle conduit à négliger le type d'interaction dont résulte l'élargissement dû à la concentration, c'est-à-dire à supposer que les deux causes d'élargissement sont distinctes. Dans la dernière hypothèse, on pose que le couplage est suffisamment faible pour être traité comme une perturbation du premier ordre, ce qui est fondamental pour l'application de la méthode ; nous verrons plus loin la justification de cette hypothèse. Il convient encore de signaler que si cette méthode donne la forme du spectre, donc la largeur de raie, elle ne permet pas d'explicitier l'interaction physique qui doit être évaluée à partir de modèles appropriés.

L'idée directrice consiste à exprimer la partie imaginaire de la susceptibilité électrique adiabatique, proportionnelle au coefficient d'absorption, dans le formalisme de KUBO. Ce formalisme utilise la théorie quantique des champs dans laquelle l'interaction particule liée-phonon est représentable par un hamiltonien d'interaction  $H_{e-p}$  :

$$H_{e-p} = \gamma \sum_{\lambda\lambda'} \sum_q (V_{\lambda\lambda',q} b_q + V_{\lambda',\lambda q}^* b_q^+) a_{\lambda'}^+ a_{\lambda},$$

où  $\gamma$  est la constante de couplage ( $\gamma \ll 1$ ),  $b_q$  et  $a$  sont les opérateurs création et annihilation associés aux phonons et aux particules liées et les  $V_{\lambda\lambda',q}$  sont les éléments de matrice d'interaction.

Le spectre est proportionnel à  $\omega \sum_i g^{(i)}(\omega)$  où  $g^{(i)}(\omega)$  est une

forme de raie normalisée centrée sur  $\omega_i$ . On démontre que  $g^{(i)}(\omega)$  peut être mis sous la forme :

$$g^{(i)}(\omega) = C \left[ \sum_{\lambda\lambda'} \sum_{\mu\mu'} M_{\lambda'\lambda} M_{\mu\mu'} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} [G_{\mu\mu'}^{\lambda\lambda'}(E)] \right]_{\omega-i\epsilon}^{\omega+i\epsilon} \Big|_i$$

où l'on pose  $\hbar = 1$ .

L'élément de matrice du moment dipolaire est donné par  $M_{\lambda\lambda'} = \sum_{\mu\mu'} M_{\lambda\lambda'} a_{\lambda}^+ a_{\mu}$ , et  $G_{\mu\mu'}^{\lambda\lambda'}(E)$  est une fonction de GREEN définie dans l'Appendice.  $g^{(i)}(\omega)$  est la somme de deux contributions, la première contient les termes  $|M_{\lambda\lambda'}|^2$  et ne fait intervenir que les niveaux  $\lambda$  et  $\lambda'$  : elle est appelée terme direct et notée  $g_D^{(i)}(\omega)$  ; la seconde, contenant les termes  $M_{\mu\mu'} M_{\lambda\lambda'}$ , correspond à l'interférence de transitions entre trois ou quatre niveaux électroniques par interaction électron phonon : c'est le terme d'interférence  $g_I^{(i)}(\omega)$ .

Nous supposons d'abord que le spectre est non dégénéré : au voisinage de  $\omega_i$ , il n'existe qu'une transition entre deux niveaux  $\alpha$  et  $\beta$  dont les énergies en l'absence d'interaction e-p sont  $E_{\alpha}$  et  $E_{\beta}$ ,  $\alpha$  étant l'état fondamental. Dans ce cas, le terme prépondérant dans la forme de la raie est le terme direct et, au voisinage de  $\omega_{\alpha\beta}$ ,  $g^{(i)}(\omega)$  est donné par la relation :

$$g^{(i)}(\omega) \approx \frac{C}{\pi} |M_{\alpha\beta}|^2 (N_{\alpha} - N_{\beta}) \frac{\Delta\omega/2}{(\omega - \omega_{\alpha\beta})^2 + (\Delta\omega/2)^2}$$

$$\omega_{\alpha\beta} \approx E_{\beta} - E_{\alpha} + \gamma \sum_q \left[ \frac{|V_{\alpha\alpha q}|^2 - |V_{\beta\beta q}|^2}{\omega_q} - (\Delta_{\alpha}(T) - \Delta_{\beta}(T)) \right]$$

$\omega_{\alpha\beta}$  représente le déplacement de la raie par interaction e-p. Dans cette expression, nous avons négligé les termes non diagonaux dans la partie indépendante de la température car  $V_{\lambda\lambda q} \gg V_{\lambda\lambda'q}^*$ . Les termes dépendant de la température sont de la forme :

$$\Delta_{\alpha}(T) = \sum_{\lambda \neq \alpha} |V_{\lambda\alpha q}|^2 \frac{1 + v_q}{E_{\alpha} - E_{\lambda} - \omega_q} + \frac{v_q}{E_{\alpha} - E_{\lambda} + \omega_q}$$

où  $v_q$  est la fonction de distribution des phonons avec la température.

La largeur à mi-hauteur de  $g^i(\omega)$  est donnée par :

$$\Delta\omega \approx 2\pi\gamma^2 \sum_q \left( \sum_{\lambda \neq \beta} |V_{\beta\lambda q}|^2 \left\{ (1+v_q)\delta(E_{\beta} - E_{\lambda} - \omega_q) + v_q\delta(E_{\beta} - E_{\lambda} + \omega_q) \right\} + \right. \\ \left. \sum_{\lambda \neq \alpha} |V_{\alpha\lambda q}|^2 \left\{ (1+v_q)\delta(E_{\lambda} - E_{\alpha} + \omega_q) + v_q\delta(E_{\lambda} - E_{\alpha} - \omega_q) \right\} \right) \quad (1)$$

A très basse température  $v_q$  tend vers zéro et il peut seulement y avoir création de phonons ;  $\alpha$  étant l'état fondamental, on trouve pour  $\Delta\omega$  :

$$\Delta\omega \approx 2\pi\gamma^2 \sum_q \sum_{\lambda \neq \beta} |V_{\beta\lambda q}|^2 \delta(E_{\beta} - E_{\lambda} - \omega_q)$$

On voit que la largeur à mi-hauteur de la raie dépend de l'énergie des états excités et de la température. La largeur totale de la raie  $\overline{\Delta\omega}_{\text{tot}}$  s'obtient à partir du moment d'ordre deux de la fonction de distribution :

$$[ \langle (\omega - \omega_{\alpha\beta})^2 \rangle ]^{1/2} = \gamma \sum_q (V_{\alpha\alpha q} - V_{\beta\beta q})(1 + 2v_q)^{1/2} \quad (II)$$

---

\* La valeur de  $\omega_{\alpha\beta}$  incluant les éléments non diagonaux est donnée par la relation 5-43 de la référence 29.

A basse température, les seuls phonons intervenant d'une manière efficace sont les phonons acoustiques dont la longueur d'onde est supérieure ou égale au rayon de l'orbite de la particule. Ils obéissent à la relation de dispersion  $\omega_q = vq$  où  $v$  est la vitesse moyenne de propagation du son dans le milieu considéré et leur densité d'état est proportionnelle à  $q^2$  : le terme  $V_{\alpha\alpha q}$  sera donc prépondérant et à la différence de la largeur à mi-hauteur, on voit que la largeur totale dépend surtout de l'état fondamental.

Dans le cas où existent plusieurs transitions d'énergie très voisines, on obtient une superposition linéaire de formes de Lorentz.

D'un point de vue physique, l'origine de l'élargissement conduisant à une forme de raie décrite par la relation (I) est analogue à celle de l'élargissement naturel d'une raie atomique, le rôle tenu par les photons dans l'une l'est par les phonons dans l'autre. La largeur totale de la raie donnée par (II) fait intervenir à l'ordre zéro les éléments diagonaux d'interaction, c'est-à-dire l'élargissement correspondant à un couplage direct du champ de phonons avec le champ électromagnétique. Ces effets correspondent aux deux processus envisagés qualitativement plus haut. Le déplacement du pic peut être interprété comme la perturbation du champ de phonons par les états discrets de la particule liée.

La quantité  $\gamma V_{\lambda\mu q}$  est évaluée par la théorie du potentiel de déformation. On trouve, en reprenant les unités fondamentales usuelles :

$$\gamma V_{\lambda\mu q} = i \left( \frac{\hbar E_{1c,v}^2 q}{2Vv} \right)^{1/2} \int F_{\lambda}(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} F_{\mu}(\vec{r}) d\vec{r}$$

où  $V$  est le volume du cristal. On pose l'intégrale égale à  $\Theta(q)$ . En introduisant les variables sans dimension  $\vec{x} = a\vec{q}$  et  $R = E_1^2 / \hbar \rho a^2 v^3$ , où  $\rho$  est la masse spécifique du cristal, on trouve que les termes de la forme :

$$\gamma^2 \sum_q V_{\lambda\mu q}^* V_{\lambda'\mu'q} f_{\lambda\mu,\lambda'\mu'}(\omega_q)$$

peuvent s'écrire :

$$\left(\frac{\hbar v}{a}\right)^2 \frac{R}{4\pi^2} \int_0^\infty x^3 f_{\lambda\mu,\lambda'\mu'}(x) \overline{\theta_{\lambda\mu}(q) \theta_{\lambda'\mu'}(q)} dx$$

où la barre indique que la moyenne est prise pour les différentes polarisations du rayonnement par rapport à la direction de propagation. Le fait d'étendre la limite supérieure de l'intégrale à l'infini est licite car  $V_{\lambda\mu q}$  tend vers zéro quand  $x$  dépasse quelques unités.

Nous avons vu que si  $\alpha$  est l'état fondamental, on peut écrire le déplacement

$$\omega_{\alpha\beta} \approx E_\beta - E_\alpha + \gamma^2 \sum_q \frac{|V_{\alpha\alpha q}|^2}{\hbar\omega_q}$$

soit

$$\omega_{\alpha\beta} \approx E_\beta - E_\alpha + \frac{\hbar v R}{4 \pi^2 a} \int_0^\infty x^2 |\theta_{\alpha\alpha}(q)|^2 dx \quad (\text{III})$$

De même, la contribution du niveau  $\lambda$  à la largeur à mi-hauteur de la transition de fréquence  $\omega_{\alpha\beta}$  est déduite de la relation (I)

$$\Delta\omega_\lambda^{(\beta)} = \frac{\hbar v R}{2\pi a} x_{\beta\lambda}^3 \left[ |\theta_{\beta\lambda}(q)|^2 \right]_{q=x_{\beta\lambda}}^{-1} \begin{cases} (1+v(x_{\beta\lambda})) & E_\beta > E_\lambda \\ v(x_{\beta\lambda}) & E_\beta < E_\lambda \end{cases} \quad (\text{IV})$$

$$\text{où } x_{\beta\lambda} = x(E_\beta - E_\lambda) / \hbar\omega_q$$

La dépendance avec la température est donnée par la fonction de distribution de Bose Einstein  $v(x_{\beta\lambda})$  et  $\Delta\omega_{\lambda}^{(\beta)}$  commence à croître pour une température critique  $T_c = |E_{\beta} - E_{\lambda}|/k$ . La largeur totale de la transition est la somme des contributions des différents niveaux. Les conclusions que l'on peut déjà tirer de la relation (IV) sont que les largeurs des raies du spectre d'excitation seront différentes et qu'elles seront influencées par l'existence de transitions voisines, d'autre part, les transitions proches de l'énergie d'ionisation commenceront à s'élargir à des températures plus basses que les autres.

Pour les centres donneurs, une application numérique simple peut être faite si l'on ne considère qu'une seule vallée centrée en  $k = 0$ . On peut alors utiliser une fonction hydrogéoïde dans laquelle  $r/a$  est remplacée par  $(\frac{x^2}{a^{*2}} + \frac{y^2}{b^{*2}})^{1/2}$ . Ces fonctions ont été introduites pour le calcul variationnel de l'énergie des donneurs dans la T.M.E.,  $a^*$  et  $b^*$  étant des paramètres ajustables. Dans ce cas, pour l'état fondamental  $|\theta_{\alpha\alpha}(q)|^2 = (1 + \frac{1}{4} x^{*2})^{-4}$ . Le déplacement  $\omega_{\alpha\beta} - (E_{\beta} - E_{\alpha}) = \frac{R\hbar v}{16\pi a}$ ; la raie à un phonon (absorption) est déplacée d'une énergie sensiblement égale à celle du phonon de longueur d'onde  $2\pi a$ , mais son intensité par rapport à celle de la raie sans phonon est telle qu'à basse température, elle contribue seulement au fond continu. L'intensité de cette raie croît avec la température au détriment de celle de la raie sans phonon. La raie avec émission d'un phonon doit s'observer à des températures plus élevées, mais la diminution de l'intensité totale due à la dépopulation du niveau fondamental rend difficile la mise en évidence de ce processus.

Les valeurs des paramètres caractéristiques pour le germanium et le silicium sont données ci-après :

| Centres<br>Donneurs                               | Ge (meV)             | Si (meV) |
|---------------------------------------------------|----------------------|----------|
| $\hbar\nu/a$                                      | 0,9                  | 3,2      |
| R                                                 | 8,0 (sans dimension) | 7,97     |
| $\omega_{\alpha\beta} - (E_{\beta} - E_{\alpha})$ | 0,143                | 0,5      |

La contribution des différents niveaux excités à la largeur à mi-hauteur d'une transition a été calculée pour le silicium par BARRIE et al en utilisant la relation (IV)<sup>31</sup> ; le tableau 7 reproduit leurs résultats. On voit que la contribution des phonons à l'élargissement de la raie sans phonon est très faible pour les températures auxquelles sont observés d'ordinaire les spectres d'excitation ( $T < 10^{\circ}\text{K}$ ). Pour le germanium, les températures caractéristiques sont plus faibles, mais l'interaction électron phonon est encore plus réduite que dans le silicium, de telle sorte qu'à  $0^{\circ}\text{K}$  la contribution des phonons doit être négligeable, mais qu'elle croît proportionnellement plus vite que dans le silicium.

Pour les centres accepteurs, l'approximation hydrogénoïde est beaucoup plus drastique que pour les donneurs car on a montré que l'on pouvait améliorer les résultats en incluant dans les fonctions enveloppes "s" des termes "d" ou "f", de telle sorte que les résultats donnés ne sont que des ordres de grandeur. Le calcul des termes  $x^3 |\theta_{\beta\lambda}(q)|^2$  en fonction de  $x$  montre que la largeur à mi-hauteur à basse température est inférieure ou de l'ordre de  $10^{-3} \text{ Rhv}/a$ .

Les valeurs pour le germanium et le silicium sont données ci-après

| Centres<br>Accepteurs                             | Ge (meV)                  | Si (meV)                  |
|---------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| $\hbar\nu/a$                                      | 2,0                       | 4,2                       |
| R                                                 | 1,75 (sans dimension)     | 16,9                      |
| $\omega_{\alpha\beta} - (E_{\beta} - E_{\alpha})$ | $7 \times 10^{-2}$        | 1,4                       |
| $\Delta\omega$                                    | $\leq 3,5 \times 10^{-3}$ | $\leq 7,1 \times 10^{-2}$ |

La valeur extrapolée de la figure 2a de la référence 24-b donne  $\Delta\omega \simeq 0,06$  meV à 4°K pour la transition  $^4\Gamma_8 \rightarrow ^4\Gamma_8$  du bore dans le silicium ((8 + 0)  $\rightarrow$  (8-02)) à 34,50 meV.

c) - Dislocations et contraintes -

Nous venons de voir comment le champ électrique interne et la déformation du cristal liée à la propagation des ondes acoustiques modifient la position et la forme des raies d'excitation électronique. Ces deux causes ont été analysées en premier lieu car, mise à part la compensation, l'expérimentateur n'a pratiquement aucun moyen de les modifier. Nous allons mentionner deux autres modes d'interaction qui dépendent de la pureté et de la perfection du cristal qui sont l'élargissement dû aux dislocations et celui dû à la concentration. Il faut d'abord rappeler qu'une condition essentielle pour mesurer la largeur des raies d'excitation électroniques est d'utiliser des échantillons sans contrainte extérieure. En effet, une telle contrainte lève la dégénérescence des niveaux ou les déplace, introduisant, si elle est faible, un élargissement supplémentaire. Les contraintes internes produites par les dislocations introduisent aussi un élargissement supplémentaire que l'on peut évaluer<sup>1</sup>. Les cristaux actuels ont une concentration de dislocation inférieure ou égale à  $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ , d'où résulte une déformation interne  $\approx 7 \times 10^{-7}$  (la déformation est proportionnelle à la racine carrée de la concentration de dislocation). Les niveaux non dégénérés sont déplacés et les niveaux dégénérés sont partiellement séparés ; de plus, tout gradient de déformation pourra élargir un état non dégénéré. L'ordre de grandeur du dédoublement des niveaux  $^4\Gamma_8$  est  $3 \times 10^{-3} \text{ meV}$ , d'où un élargissement des raies inférieur ou égal à  $6 \times 10^{-3} \text{ meV}$  pour les centres accepteurs.

On a constaté que l'augmentation de la concentration en impuretés majoritaires avait pour effet un élargissement sensible des raies d'excitation qui finissent par disparaître dans un fond continu<sup>32</sup>. Une interprétation de ce phénomène est, qu'à partir d'une concentration critique, apparaît un recouvrement des fonctions enveloppes qui lève la dégénérescence des niveaux

excités et finit par donner une bande de conduction d'impuretés. L'étude expérimentale montre que l'élargissement apparaît même aux faibles concentrations et qu'il est proportionnel à la concentration d'impuretés<sup>33,16b</sup>, tandis que la formation de bandes d'impuretés doit apparaître à des concentrations plus élevées : pour la transition  $(8 + 0) \rightarrow (8 - 02)$  du bore dans le silicium, SCOTT<sup>33bis</sup> a montré que la concentration critique est  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Nous pensons donc qu'un autre mécanisme est responsable de l'élargissement aux faibles concentrations : il pourrait n'être que l'élargissement par effet Stark dû à la compensation, on remarque en effet que pour un taux de compensation constant, la concentration en impuretés ionisées croît linéairement avec la concentration en impuretés majoritaires.

### III - CENTRES VIBRATIONNELS

---

#### A/- MODES INDUITS PAR LES IMPURETES.

##### a) - Modes résonnants et modes localisés -

Ainsi que nous l'avons signalé dans l'introduction, la présence dans un cristal d'atomes de masses différentes de celles des atomes du cristal modifie les propriétés dynamiques de son réseau. Dans le cristal non perturbé, la fréquence des modes acoustiques varie de 0 à  $\omega_{Amax}$  et celle des modes optiques de  $\omega_{Omin}$  à  $\omega_{Omax}$ . Les modes associés aux fréquences permises sont les modes normaux. Dans le cristal perturbé, on peut distinguer les atomes du cristal qui sont directement affectés par la présence de l'impureté et les autres. Les fréquences permises du cristal perturbé sont donc une superposition de modes normaux, assez peu différents de ceux du cristal non perturbé et de modes associés à la perturbation introduite. Si la fréquence de ces modes appartient au domaine des modes normaux, ils sont appelés modes résonnants (en anglais, résonant modes ou band modes), sinon ce sont des modes localisés appartenant au domaine  $[\omega_{Amax} - \omega_{Omin}]$  (en anglais, gap modes) ou de fréquences supérieures à  $\omega_{Omax}$ .

Le problème consiste à déterminer la fréquence des modes ainsi créés et leur interaction avec les modes normaux à partir des modes du cristal non perturbé, de la masse et de la charge des impuretés, de leur répartition dans le cristal et de leur interaction avec les atomes voisins. Pour le résoudre, il convient de faire une synthèse des modèles théoriques et des résultats expérimentaux obtenus par différentes méthodes (Diffraction des neutrons, spectroscopie infrarouge et Raman, mesures de conductivité thermique, effet Mössbauer, etc...).

Dans un cristal de symétrie  $O_h$  (diamant) les considérations de symétrie montrent que le moment dipolaire du premier ordre est nul. Pour  $q = 0$ , les modes TO et LO sont dégénérés et la fréquence correspondante  $\omega_{Omax}$  est parfois appelée fréquence Raman. La transition optique à un phonon est donc interdite dans le cristal non perturbé. L'absorption observée à des fréquences supérieures à  $\omega_{Omax}$  est due à des transitions à deux ou trois photons (moments électriques d'ordres supérieurs) dont les règles de sélection pour les points particuliers de la zone de Brillouin ont été calculées par BIRMAN<sup>34</sup>. A la différence des transitions à un phonon, optiquement actives dans les cristaux de symétrie  $T_d$  - In Sb, par exemple - et dont l'intensité est indépendante de la température, l'intensité des transitions à plusieurs phonons décroît avec la température<sup>35</sup>.

La masse et la charge sont déterminées par la nature chimique de l'impureté tant qu'elle reste isolée dans le cristal. En fait, il est difficile d'obtenir des échantillons convenables pour des mesures optiques ne contenant qu'un type d'impureté : en effet, alors que les spectres d'excitation électronique sont très bien observables pour des concentrations d'impuretés de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , ce sont des concentrations égales ou supérieures à  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  qui sont nécessaires pour observer les modes induits, l'exception paraissant être l'oxygène, encore détectable à des concentrations inférieures à  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . A ces concentrations, la présence d'impuretés ionisées se traduit par une absorption intense des porteurs libres et le cristal doit être compensé assez exactement soit par l'introduction d'impuretés de type opposé soit en créant des pièges pour les porteurs libres par irradiation électronique. D'autre part, certains éléments peuvent déjà être présents comme impuretés résiduelles dans les cristaux usuels par suite des propriétés physicochimiques de ces éléments (affinité, coefficient de ségrégation) et du mode d'élaboration des cristaux à des concentrations variant entre  $10^{13}$  et  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

La position occupée par les impuretés isolées est assez bien connue, mais l'affinité chimique des impuretés entre elles ou avec les atomes du cristal mène à la formation de paires ou de complexes d'impuretés neutres ou chargées dont la structure peut être déduite de la symétrie des modes de vibration localisés<sup>35</sup>. Il importe tout d'abord de savoir si la présence d'un atome substitutionnel de masse donnée va créer un mode résonnant ou localisé. Le problème est soluble si l'on connaît le spectre de phonons du cristal non perturbé et les calculs ont été faits en supposant que les constantes de force sont inchangées par la présence de l'impureté (impureté isotopique) par DAWBER et ELLIOT<sup>36</sup> pour une impureté chargée et par MARADUDIN pour une impureté neutre<sup>37</sup>. La comparaison avec les fréquences expérimentales permet de vérifier dans quelle mesure l'hypothèse de départ est licite. Un calcul identique portant sur différentes configurations de paires a également été fait par ELLIOT et PFEUTY<sup>38</sup>.

La fréquence du mode localisé associé à une impureté substitutionnelle isolée est celle de la transition  $v = 0 \rightarrow v = 1$  d'un oscillateur harmonique isotrope à trois dimensions soumis aux opérations de symétrie du site qu'il occupe dans le cristal. La représentation de l'état  $v = 0$  est  $\Gamma_1$  et les représentations de l'état  $v = 1$  ont pour base les polynômes d'Hermite  $H^1$ , qui se transforment comme  $x$ ,  $y$  et  $z$  dans le groupe de symétrie approprié. Ainsi, dans un cristal de symétrie  $O_h$ , une impureté substitutionnelle  $X$  possède la symétrie  $T_d$  et le tableau 1 montre que la représentation de l'état  $v = 1$  est  $\Gamma_4$  ( $\Gamma_{15}$  ou  $T_1$ ) triplement dégénérée.

La méthode générale qui consiste à regarder le complexe d'impureté comme une molécule dont on recherche les modes de vibration a été adoptée dans la référence 38. Elle permet une détermination simple de la symétrie des modes localisés, mais le calcul de ceux-ci est beaucoup plus compliqué : le cas d'une impureté substitutionnelle ou interstitielle dans un site tétraédral

(nous ne considérons dorénavant, sauf affirmation contraire, que cette position interstitielle) est identique à celui d'une molécule pentaatomique de symétrie  $T_d$ ,  $XC_4$  où C désigne un atome du cristal de symétrie  $O_h$ . Les représentations des 15 modes de vibration de cette molécule (rotations et translations comprises) sont  $\Gamma_1 + \Gamma_2 + 3\Gamma_4 + \Gamma_5$  ( $A_1 + A_2 + 3T_1 + T_2$ ) et la vibration  $\Gamma_4$  est active en infrarouge. La symétrie des vibrations des paires d'impuretés les plus courantes sont données dans le tableau ci-dessous

| Configuration de la paire                   | "Molécule" considérée | Symétrie | Représentation des déplacements atomiques                                                |
|---------------------------------------------|-----------------------|----------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| A 2 impuretés identiques liées selon (111)  | X - X                 | $D_{3d}$ | $\Gamma_1^+ + \Gamma_1^- + \Gamma_3^+ + \Gamma_3^-$<br>( $A_{lg} + A_{lu} + E_g + E_u$ ) |
| B 2 impuretés différentes liées selon (111) | X - Y                 | $C_{3v}$ | $2\Gamma_1 + 2\Gamma_3$ ( $2A_1 + 2E$ )                                                  |
| C paire interstitielle substitutionnelle    | $X_I - C_3 - Y$       | $C_{3v}$ | $4\Gamma_1 + \Gamma_2 + 5\Gamma_3$ ( $4A_1 + A_2 + 5E$ )                                 |
| D $d^0$                                     | $X_I - C_3 - Y - C$   | $C_{3v}$ | $5\Gamma_1 + \Gamma_2 + 6\Gamma_3$ ( $5A_1 + A_2 + 6E$ )                                 |

Dans les cas B, C et D, les vibrations actives en infrarouge appartiennent aux représentations  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_3$  ; dans le cas A, si les deux atomes ont la même charge, seules les vibrations représentées par  $\Gamma_1^-$  et  $\Gamma_3^-$  sont actives.

Il est bien évident que l'on peut obtenir directement la levée de dégénérescence du niveau  $T_1$  quand la symétrie est réduite de  $T_d$  à  $C_{3v} = T_1(T_d) \rightarrow A_1 + E(C_{3v})$ . Cette levée de dégénérescence a été observée par divers auteurs dans le spectre d'absorption des modes localisés dus aux paires d'impureté dans le silicium<sup>39,40</sup>. Les modes de combinaison  $2\omega(A_1)$ ,  $2\omega(E)$  et  $\omega(A_1) + \omega(E)$  ont été également observés pour les paires Lithium-Bore dans le silicium<sup>41</sup> ainsi que  $(\omega(A_1) + \omega(E)) + (\omega' \text{ et } \omega'')$ , où  $\omega'$  est très proche de la fréquence Raman,  $\omega''$  pouvant être  $\omega_{LO(W)}$  ou  $\omega_{LA(L)}$ <sup>42</sup>.

Les valeurs expérimentales des fréquences des modes induits par les impuretés ionisées sont données dans l'Appendice IV. Nous discuterons seulement ici le cas des impuretés neutres car il nous servira dans l'interprétation des résultats.

b) - Modes induits par les impuretés neutres -

1)- Impuretés substitutionnelles

Le remplacement d'un atome du cristal par un atome isoélectronique d'une espèce chimique différente abaisse localement la symétrie et provoque l'apparition de charges induites sur l'impureté et ses plus proches voisins ( $\epsilon$  et  $-\epsilon/4$  pour un site tetraedral). Parmi les éléments du groupe IV, c'est surtout le silicium qui a été étudié (fréquence Raman  $518 \text{ cm}^{-1}$  (64,4 meV)). Les fréquences calculées et celles observées sont données ci-dessous pour les modes induits par le carbone et le germanium.

| $\omega_{\text{résonnant}} (\text{cm}^{-1} (\text{meV}))$ |              |                       | $\omega_{\text{localisé}} (\text{cm}^{-1} (\text{meV}))$ |                       |
|-----------------------------------------------------------|--------------|-----------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------|
| Calculé <sup>37</sup>                                     |              | Observé <sup>43</sup> | Calculé <sup>37</sup>                                    | Observé <sup>44</sup> |
| C                                                         | 500,6 (62,1) | 485 (60,1)            | 633 (78,5)                                               | 607 (75,2)            |
| Ge                                                        | 452,9 (56,2) |                       |                                                          |                       |
|                                                           | 490 (60,8)   |                       |                                                          |                       |

## 2)- Oxygène

Parmi les impuretés rencontrées dans le silicium et le germanium, l'oxygène tient un rôle particulier du fait de sa valence, de sa dimension et de sa réactivité. Elles lui permettent d'occuper un site interstitiel où il est lié chimiquement à deux atomes voisins du cristal. Par contre, le soufre, de rayon atomique 1,00 Å (0,60 Å pour l'oxygène) occupe un site substitutionnel qui en fait est un centre donneur<sup>45</sup>. L'absorption infrarouge due à l'oxygène a été analysée semi-quantitativement en considérant les modes de vibrations d'une "molécule" non linéaire Si-O-Si ou Ge-O-Ge en interaction faible avec le reste du cristal<sup>46,47</sup>. Deux des vibrations observées correspondent à des fréquences de l'ordre du double de la fréquence Raman et la troisième est très proche du mode T.O.

L'attribution initiale des vibrations repose sur la discussion du déplacement isotopique avec la substitution de  $O^{17}$  et de  $O^{18}$  à  $O^{16}$ . Les expériences de HROSTOWSKI et al avaient mis en évidence trois raies situées à 1203, 1136 et 517  $cm^{-1}$  à la température de l'hélium liquide, d'intensités relatives 1, 20 et 2 dans le silicium obtenu par la méthode de CZOCHRALSKI<sup>46</sup>. Les déplacements isotopiques observés par ces auteurs sont donnés ci-dessous ; nous notons les vibrations  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$  ( $cm^{-1}$ ) vers les énergies croissantes et les notations de la référence 46 sont indiquées entre parenthèses

|                           | $O^{16}$          | $O^{17}$ | $O^{18}$ | $\omega_{16}/\omega_{17}$ | $\omega_{16}/\omega_{18}$ |
|---------------------------|-------------------|----------|----------|---------------------------|---------------------------|
| $\omega_1$ ( $\omega_2$ ) | ————— 517,3 ————— |          |          |                           |                           |
| $\omega_2$ ( $\omega_3$ ) | 1136,0            | 1109,0   | 1084,4   | 1,024                     | 1,046                     |
| $\omega_3$ ( $\omega_1$ ) | 1203,0            | -        | 1150,8   |                           | 1,047                     |

Dans l'approximation harmonique, le déplacement isotopique pour une molécule  $YX^{(i)}Y$  de symétrie  $C_{2v}$  et d'angle au sommet  $2\alpha$  est :

$$\omega_a/\omega_a^{(i)} = \left[ \left( \frac{m_x^{(i)}}{m_x} \right) \frac{\frac{m_x}{2} + 2m_y \sin^2 \alpha}{\frac{m_x^{(i)}}{2} + 2m_y \sin^2 \alpha} \right]^{1/2}$$

pour la vibration antisymétrique ; pour les vibrations symétriques ,

$$\omega_{s_1} \omega_{s_2} / \omega_{s_1}^{(i)} \omega_{s_2}^{(i)} = \left[ \left( \frac{m_x^{(i)}}{m_x} \right) \frac{\frac{m_x}{2} + 2m_y}{\frac{m_x^{(i)}}{2} + 2m_y} \right]^{1/2}$$

On trouve, pour  $2\alpha = 120^\circ$  :

$$\omega_a^{16} / \omega_a^{17} = 1,023$$

$$\omega_a^{16} / \omega_a^{18} = 1,043$$

$$\omega_{s_1}^{16} \omega_{s_2}^{16} / \omega_{s_1}^{17} \omega_{s_2}^{17} = 1,024$$

$$\omega_{s_1}^{16} \omega_{s_2}^{16} / \omega_{s_1}^{18} \omega_{s_2}^{18} = 1,048$$

On voit que les déplacements isotopiques sont trop peu différents pour affirmer à leur seul examen que  $\omega_2$  est la vibration antisymétrique plutôt que  $\omega_3$ . HROSTOWSKI et al identifiaient cependant  $\omega_a$  à  $\omega_2$ ,  $\omega_{s_1}$  et  $\omega_{s_2}$  à  $\omega_1$  et  $\omega_3$ . Les notations données plus haut entre parenthèses sont d'habitude utilisées en spectroscopie moléculaire pour désigner les modes de vibration des molécules triatomiques de symétrie  $C_{2v}$ .

Lorsque la température s'élève, la structure de  $\omega_2(\omega_{20})$  se complique : une puis deux raies satellites que nous notons  $\omega_{21}$  et  $\omega_{22}$  apparaissent vers les basses énergies ; leur intensité croît au dépend de celle de  $\omega_{20}$ , puis leur structure disparaît et vers  $115^\circ K$ ,  $\omega_{20}$  cesse à son tour d'être identifiable , se confondant avec la structure précédente, dont le coefficient d'absorption maximal se déplace vers les basses énergies, à cause

de la dilatation du réseau. A température ambiante, on observe seulement une bande de largeur  $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$  centrée à  $1106 \text{ cm}^{-1}$ . La variation de structure est difficile à suivre quantitativement car un recouvrement appréciable des raies se produit au-dessus de  $30^\circ\text{K}$  ; on peut cependant faire les constatations suivantes : la croissance de  $\omega_{20}$  est monotone quand la température décroît ; dans les mêmes conditions,  $\omega_{21}$  croît, passe par un maximum vers  $40^\circ\text{K}$ , puis décroît ; le comportement de  $\omega_{22}$  est moins bien défini à cause du recouvrement : cette raie apparaît vers  $50^\circ\text{K}$  ( $25^\circ\text{K}$  dans nos spectres), elle croît d'abord avec la température, puis son intensité paraît se stabiliser.

Dans les cristaux du type diamant, les liaisons entre atomes sont dirigées selon les axes  $(111)$  ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ),  $(\bar{1}11)$  et  $(1\bar{1}\bar{1})$  et la présence de l'oxygène rompt une de ces liaisons. Nous représentons dans la figure 2 le groupement  $\text{Si}_3\text{Si} - \text{SiSi}_3$  dans le cristal. Le groupe ponctuel qui lui est associé est un sous-groupe de  $O_h$ ,  $D_{3d}$  (il est également celui de molécules telles que l'hexachloroethane<sup>†</sup>). On voit qu'il y a six positions équivalentes d'équilibre pour un atome d'oxygène lié aux atomes 1 et 2 si  $2\alpha < \pi$ . La distance Si-O est voisine de  $1,62 \text{ \AA}$  dans les solides ; en supposant  $2\alpha \approx 120^\circ$ , la distance entre les atomes 1 et 2 passe de  $2,34$  à  $2,80 \text{ \AA}$  en présence de l'oxygène. Cette augmentation n'est pas excessive si l'on pense à la répulsion entre les atomes de silicium non liés et au fait qu'une valeur élevée de  $2\alpha$  minimise la déformation de la liaison tétraédrale. (A titre indicatif, les valeurs de  $2\alpha$  pour les disiloxanes sont  $\approx 140^\circ$ ). Le problème de l'existence des trois raies  $\omega_2$  et de la variation de leur intensité avec la température a été traité<sup>46</sup> en admettant que le potentiel empêchant l'atome d'oxygène de tourner librement dans le plan  $(111)$  est de la forme  $V(\theta) = V_c + V_o/2 (1 + \cos 6\theta)$  ; on trouve, en prenant pour  $V(\theta)$  un potentiel de Lennard Jones  $V_o \approx 220 \text{ cm}^{-1}$  pour  $2\alpha = 130^\circ$ , valeur abaissée à  $56 \text{ cm}^{-1}$  pour  $2\alpha = 150^\circ$ . Les fréquences des vibrations de torsion (rotation gênée) sont respectivement  $110$  et  $80 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>†</sup>étoilé

Dans le premier cas, les niveaux  $v = 0$  et  $v = 1$  sont dans le puits de potentiel, mais la levée de dégénérescence de l'état  $v = 0$  par effet tunnel est très faible ( $\approx 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ) ; dans le second cas, seul l'état  $v = 0$  est dans le puits de potentiel, mais la levée de dégénérescence est de l'ordre d'un nombre d'onde. Dans les deux cas, cependant, l'énergie de torsion  $\omega_t$  est supérieure à  $kT$  pour  $T < 110^\circ\text{K}$  et à  $77^\circ\text{K}$ , la population du niveau  $v = 1$  est négligeable. HROSTOWSKI et al tentent d'expliquer l'existence de  $\omega_{21}$  et de  $\omega_{22}$  par la combinaison de  $\omega_a$  avec les niveaux de l'état fondamental  $v = 0$  dont la dégénérescence est levée par effet tunnel. Cette explication n'est cependant pas satisfaisante car si elle veut tenir compte de la variation de ces deux raies avec la température, elle implique une valeur très faible du potentiel et partant une valeur de  $2\alpha$  supérieure à  $150^\circ$ , l'oxygène devenant un rotateur libre à température ambiante. Une alternative a été proposée par CHRENKO et al<sup>48</sup> qui font un parallèle entre les énergies vibrationnelles de  $\text{Si}_2\text{O}$  dans le silicium et celles des organosiloxanes : l'énergie de la vibration de valence antisymétrique  $\omega_a$  de ces composés est  $(1100 \pm 100) \text{ cm}^{-1}$ , celle de la vibration de valence symétrique  $\omega_s$  est  $\approx 500 \text{ cm}^{-1}$ , tandis que celle de la vibration de déformation angulaire est inférieure à  $200 \text{ cm}^{-1}$ . Ces auteurs font aussi remarquer qu'il est illogique d'attribuer à une vibration symétrique une énergie supérieure à celle de la vibration antisymétrique et que même dans ce cas, les intensités des deux modes doivent être du même ordre de grandeur, ainsi qu'on peut le montrer en calculant les amplitudes des déplacements atomiques avec les attributions de HROSTOWSKI. Ces considérations leur font identifier  $\omega_1$  à la vibration de valence symétrique  $\omega_{s_1}$ ,  $\omega_{20}$  à  $\omega_a$  et  $\omega_3$  au mode de combinaison  $\omega_a + \omega_t$ , le mode de déformation angulaire devant se situer à des énergies inférieures à  $200 \text{ cm}^{-1}$ . Cette explication rend apparemment compte des raies observées pour  $T < 10^\circ\text{K}$ , mais ne résoud pas le problème de la structure de  $\omega_2$  aux températures plus élevées.

En plus des transitions précédentes dues à l'interaction entre l'atome d'oxygène et le cristal hôte, il a été montré que l'addition de lithium dans le silicium produit un complexe interstitiel donneur<sup>19</sup> dont le spectre vibrationnel a été étudié par CHRENKO et al<sup>48</sup>. L'irradiation électronique ou neutronique de ces cristaux crée des défauts dont certains sont associés avec l'oxygène. Le comportement des nouveaux modes de vibration en fonction du type d'irradiation et de recuit auxquels est soumis le cristal donne des indications sur la stabilité thermodynamique des centres ainsi créés<sup>49-51</sup>, mais leur structure n'est pas encore totalement élucidée. Enfin, la présence simultanée de carbone et d'oxygène dans le silicium paraît responsable d'une transition à  $1104\text{ cm}^{-1}$  qui a été signalée par divers auteurs<sup>44,50,52</sup>.

DEUXIEME PARTIE

---



# I - METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

## A/- ORIGINE DES ECHANTILLONS UTILISES.

### - Silicium -

1)- Monocristaux L.T.T. obtenus par la méthode de Czochralski-Orientation (111). Concentration de dislocations inférieure à  $10 \text{ cm}^{-2}$ .

Impuretés électriquement actives

| Cristal<br>Numéro | Dopant    | $N_{\text{maj}} - N_{\text{min}}$<br>(at.cm <sup>-3</sup> ) | Taux de compensation<br>( $N_{\text{maj}} - N_{\text{min}}$ )/ $N_{\text{min}}$ | Element<br>Compensateur |
|-------------------|-----------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| 691               | Bore      | $8,4 \times 10^{13}$                                        | 0,84                                                                            | Phosphore               |
| 700               | Bore      | $1,2 \times 10^{15}$                                        | 12                                                                              | Phosphore               |
| 702               | Phosphore | $4,4 \times 10^{14}$                                        | 3,7                                                                             | Bore                    |

Les valeurs de la concentration sont des moyennes. Ainsi, pour Si 702,  $N_d - N_a$  varie de 4-à  $5 \times 10^{14} \text{ at.cm}^{-3}$  entre les extrémités du cristal.

Impuretés neutres

Les méthodes de dosage et de détection de l'oxygène dans le silicium ont été résumée dans la référence 53 et nous n'y reviendrons pas. Le dosage par spectroscopie infrarouge étant relatif, il faut mesurer par une autre méthode la quantité d'oxygène présent dans le cristal. Nous nous sommes aperçus que la méthode de fusion sous vide prise comme référence<sup>54</sup> donnait des résultats inférieurs d'un facteur 2 à ceux obtenus par la diffusion du lithium ou par analyse radiochimique. La valeur moyenne du coefficient d'absorption maximal de la bande à  $1106 \text{ cm}^{-1}$  est  $3,1 \text{ cm}^{-1}$  soit  $1,2 \times 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$ . La présence de carbone a été détectée par l'observation de la transition à  $1204 \text{ cm}^{-1}$  due à une vibration C-O. (Une méthode chimique

a montré que le silicium , et notamment celui exempt de dislocations, contenait une proportion importante de carbone<sup>95</sup> ( $\sim > 1,2 \times 10^{18} \text{ at.cm}^{-1}$ ), mais le dosage par la réaction  $\text{C}^{12}(\text{d,p})\text{C}^{13}$  n'a pu être effectué.

2)- Monocristaux LOPEX (Texas Instruments). Ces cristaux combinent les avantages de ceux obtenus par tirage, à savoir une densité de dislocation inférieure à  $500 \text{ cm}^{-2}$  et de ceux obtenus par la méthode de la zone flottante : une concentration d'oxygène inférieure à  $10^{16} \text{ at.cm}^{-3}$  - Orientation (111).

| Cristal<br>numéro | Dopant | $N_{\text{maj}} - N_{\text{min}}$<br>(at . $\text{cm}^3$ ) | Concentration d'oxygène<br>(at.cm <sup>-3</sup> ) |
|-------------------|--------|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| So 19648          | Bore   | $< 1,4 \times 10^{13}$                                     | $7 \times 10^{15}$                                |
| 10272 A           | Bore   | $9,0 \times 10^{14}$                                       | $1,8 \times 10^{15}$                              |

#### Alliages Silicium-Germanium

Origine Semi-Elements. Monocristaux obtenus par tirage. Orientation (111). Des mesures précises des densités des alliages Germanium-Silicium ont été faites en fonction de la concentration de Germanium et de la distance réticulaire des cristaux mixtes<sup>56</sup>. Il est donc possible de déduire la concentration de Germanium de la mesure de la densité. Nous avons utilisé pour cela une colonne à gradient de densité<sup>†</sup>. A titre de vérification, nous avons trouvé  $2,336 \pm 0,002 \text{ g.cm}^{-3}$  à  $18^\circ\text{C}$  pour la densité du silicium pur ; cette valeur est en assez bon accord avec celle mesurée par HENINS<sup>57</sup> :  $2,329002 \pm 7 \times 10^{-6}$  à  $25^\circ\text{C}$ . Les caractéristiques des alliages sont données ci-après.

---

<sup>†</sup> Nous remercions Monsieur AGOSTINI de la Société KLEBER COLOMBES d'avoir mis cette colonne à notre disposition et de son aide dans la préparation du gradient.

| Concentration<br>nominale de Ge (%) | Densité calculée<br>(g.cm <sup>-3</sup> ) | Densité mesurée<br>(g.cm <sup>-3</sup> ) | Concentration<br>réelle (at % Ge) | Dopant    |
|-------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------|-----------|
| 1                                   | 2,364                                     | 2,358                                    | 0,6                               | -         |
| 2                                   | 2,400                                     | 2,359                                    | 0,6                               | Phosphore |
| 5                                   | 2,510                                     | 2,362                                    | 0,7                               | Phosphore |

Tous les alliages contiennent de l'oxygène à une concentration d'environ  $10^{18}$  at.cm<sup>-3</sup> ainsi que du carbone. On voit que la variation de concentration du germanium d'un échantillon à l'autre est assez faible. La valeur moyenne de 0,6 at % de germanium correspond à 1,6 % en poids alors que les valeurs annoncées sont 1-, 2- et 5 % ! En conséquence, pour éviter tout malentendu, nous dénommons les échantillons SiGe 1, SiGe 2 et Si Ge 5.

## B/ - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous employons deux cryostats différents. Le premier, utilisé pour des expériences d'absorption et de piézo-absorption entre 77 et 4.2°K a été décrit dans la référence 58. La température de l'échantillon peut y être mesurée par un thermomètre au germanium dans le domaine 4,2 - 40°K et par un thermocouple au-delà de ce domaine. La température de l'échantillon est voisine de 8°K quand l'hélium liquide est le réfrigérant. Les échantillons sont maintenus contre le doigt froid par un petit bloc de cuivre et le contact thermique est assuré en intercalant une feuille d'indium de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur. Cette méthode, qui a donné également de bons résultats avec des échantillons d'antimoniure d'indium d'épaisseur 0,5 mm laisse une large portion du specimen non contrainte. Nous utilisons aussi un autre montage dans lequel une des faces de l'échantillon est maintenue contre le doigt froid par un mélange d'Apiezon N et de poudre d'argent. Il est facile d'introduire ainsi une contrainte uniaxiale dans l'échantillon en collant la face opposée à un petit bloc de cuivre avec le même adhésif : la contraction différentielle du cuivre et du semiconducteur produit une contrainte parallèle aux arêtes de l'échantillon restées libres<sup>59</sup>.

Le second cryostat, contenant un solénoïde supraconducteur constitué de 29.351 tours de fil d'alliage niobium-titane contenant en poids 44 % de titane provient de la firme Oxford Instruments Co, Ltd. La longueur du solénoïde est de 14 cm et le diamètre utile 3 cm. Les paramètres de construction indiquent un rapport champ/intensité de 2,667 kG/A. L'intensité maximale tolérable par le matériau est  $\approx 24$  A ( $\approx 64$  kG) et l'intensité critique 26 A (71,8 kG). L'homogénéité du champ est  $10^{-3}$  dans un volume sphérique de  $1\text{ cm}^3$ . Le solénoïde est monté perpendiculairement à l'axe du cryostat, qui est muni de deux fenêtres d'un diamètre utile de 4 cm. Les avantages de ce cryostat sont 1) de pouvoir travailler avec un détecteur extérieur,

2) d'avoir un échantillon à température supérieure à celle de l'hélium liquide et même à température ambiante, le refroidissement de l'échantillon se faisant par conduction solide. Ce dernier avantage se mue en inconvénient si l'on désire opérer à des températures inférieures à  $7^{\circ}\text{K}$  ; il faut alors utiliser soit un porte-échantillon avec gaz d'échange, qui nécessite deux fenêtres supplémentaires et ne permet d'abaisser la température que d'environ deux degrés, soit un second cryostat dont l'extrémité vient se loger à l'intérieur du solénoïde, en utilisant une fenêtre étanche à l'hélium liquide et un détecteur cryogénique peu sensible au champ magnétique, ce qui doit permettre d'opérer jusqu'à des températures de l'ordre de  $1,5^{\circ}\text{K}$ .

Le spectromètre est formé d'éléments standard Perkin Elmer (P.E.). La source est un globalar, mais pour les énergies supérieures à 87 meV ( $700\text{ cm}^{-1}$ ) nous utilisons également un filament de Nernst en dehors des zones d'absorption atmosphérique. Le monochromateur est un modèle 99 transformé en 99G par le remplacement du prisme par un réseau<sup>60</sup>. La sélection des ordres est faite par un prémonochromateur modèle 160 à prisme d'iodure de césium. Une platine optique fixée sur le monochromateur focalise le faisceau de sortie sur l'échantillon à étudier avec un minimum d'aberrations ; l'ouverture du faisceau est légèrement réduite ( $\approx f/5$ ) pour l'adaptation au cryostat supraconducteur sans perte d'énergie. Le détecteur est une thermopile P.E. à lentille d'iodure de césium montée sur un support externe P.E. réglable en deux dimensions. Le rayonnement peut être polarisé en intercalant entre le prémonochromateur et le monochromateur un polariseur P.E. à réseau d'or sur support de bromure d'argent, utilisable jusqu'à 35,5 meV ( $286\text{ cm}^{-1}$ ). Pour les énergies inférieures, le même type de polariseur existe sur support de polyéthylène. La polarisation introduite par le réseau est mesurée de la manière suivante : En l'absence de polarisation volontaire, le rapport  $(E_y/E_x)^2$  des intensités à la sortie du monochromateur pour les vecteurs électriques parallèle et perpendiculaire aux traits du réseau,  $E_y$  et  $E_x$  est inférieur à l'unité, ce qui traduit le fait que le réseau polarise le rayonnement perpendiculairement à ses traits. La direction de pola-

risation du polariseur est repérable sur une échelle circulaire qui indique 0 ou 180 lorsqu'elle est confondue avec y et 90 ou 270 avec x. Le taux de polarisation du polariseur seul est voisin de un, de telle sorte que  $(E_o/E_{qo})^2$  indique le taux de polarisation du réseau ; le fait que ce rapport soit  $\approx 0,25$  implique qu'il est difficile d'obtenir des spectres de résolution identique selon la direction de polarisation.

Le système d'amplification est la détection synchrone d'origine. Un enregistreur Meci S 13 (1 - 2,5 - 5 - 10 - 25 mV) et à décalage d'origine + 50, - 50, - 100, - 150 % permet d'obtenir le spectre. La vitesse de déroulement du papier est choisie en fonction de la vitesse de rotation du réseau.

La lumière parasite peut être réduite à un taux inférieur à 2 % au-delà de 62 meV ( $500 \text{ cm}^{-1}$ ) en remplaçant le miroir de sortie du monochromateur par une lame de fluorine ou en utilisant deux filtres de polyéthylène basse pression. Le parcours du rayonnement entre la source et le détecteur est voisin de 4 m de telle sorte que l'absorption par le gaz carbonique et la vapeur d'eau atmosphériques est très intense. L'enceinte optique est rendue aussi étanche que possible et purgée en permanence par de l'azote sec provenant de l'évaporation d'azote liquide. L'azote évaporé est tout d'abord réchauffé de manière à ne pas modifier la courbe de transmission du prémonochromateur.

La résolution (nous désignons par ce mot la largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil) peut être appréciée à l'aide de la figure 3. Dans de bonnes conditions (disperseur et détecteur appropriés) elle est  $\approx 0,2 \text{ cm}^{-1}$  ( $2,5 \times 10^{-2} \text{ meV}$ ) et peut atteindre  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  dans certains domaines (Fig. 3b). Avec l'échantillon dans le cryostat, les performances sont réduites du fait des pertes par réflexion : les résolutions pratiques au voisinage de 133 et de 40 meV sont  $\approx 4 \times 10^{-2}$  et  $8 \times 10^{-2} \text{ meV}$ .

# C/- METHODE DE MESURE

Les échantillons sont des parallélépipèdes d'orientation cristallographique connue, polis optiquement et dont les dimensions sont adaptées à l'étendue du faisceau ( $\approx 12 \times 2$  mm) et à la valeur du coefficient d'absorption maximal de la transition étudiée. Les échantillons les plus minces sont légèrement biseautés pour éviter les interférences. Du fait de la valeur élevée de l'indice de réfraction (4,0 pour le germanium, 3,6 pour le silicium) on tient compte des réflexions multiples sur les parois de l'échantillon dans le calcul du coefficient d'absorption. On vérifie que la transmission T d'un échantillon d'épaisseur d et de facteur de réflexion R est relié au coefficient d'absorption  $\alpha$  par :

$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)}$$

Dans le cas général,  $\alpha$  est la somme d'une partie extrinsèque  $\alpha_E$ , qui dépend de la nature et de la concentration des impuretés présentes dans l'échantillon et d'une partie intrinsèque  $\alpha_I$  dont la variation avec l'énergie est en général beaucoup plus lente que celle de la partie extrinsèque. Dans ce cas, la transmission relative ou "extrinsèque" de l'échantillon est donnée par

$$T_E = \frac{T_{E+I}}{T_I} = \frac{(1 - R^2 \exp(-2\alpha_I d)) \exp(-\alpha_E d)}{1 - R^2 \exp(-2(\alpha_E + \alpha_I) d)}$$

$$\text{si } \alpha_I d \ll 1 \quad T_E \approx \frac{(1 - R^2) \exp(-\alpha_E d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha_E d)}$$

Il faut remarquer que dans les domaines d'énergie où l'absorption par les phonons est de l'ordre de quelques  $\text{cm}^{-1}$ , on sous-estime  $\alpha_E$  en utilisant

la dernière relation. Ainsi, pour le silicium ( $R = 0,311$ ) si  $\alpha_I = 1 \text{ cm}^{-1}$  et  $d = 0,5 \text{ cm}$ , une transmission relative de 0,5 correspond à  $\alpha_E = 1,38 \text{ cm}^{-1}$  contre  $1,24 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\alpha_I$  nul. La transmission relative s'obtient en montant dans le cryostat deux échantillons d'épaisseur identique dont l'un possède une absorption extrinsèque négligeable :  $T_E$  est le quotient des élongations de l'enregistreur pour l'échantillon étudié et pour celui de référence. Nous avons dressé des tables de  $\alpha$  et  $\alpha_E$  en fonction de  $T$ , variant de 0,001 à 0,999 au pas de 0,001,  $R$  étant seulement fonction du matériau<sup>†</sup>. Cette méthode est valable, nous l'avons vu si  $\alpha_I d \ll 1$ , de plus, toute dispersion de l'indice ou une absorption intrinsèque trop intense oblige à prendre des valeurs de  $R$  dépendant de l'énergie, ce qui est parfois le cas pour les composés III-V.

Les spectres de référence sont toujours pris dans le même ordre de diffraction du réseau que le spectre étudié. L'étalonnage est obtenu par l'enregistrement dans les deux spectres de repères associés à la rotation du réseau. Leur intervalle est d'environ un nombre d'ondes à  $1100 \text{ cm}^{-1}$  pour le réseau de 150 traits/mm et d'un demi nombre d'ondes à  $320 \text{ cm}^{-1}$  pour le réseau de 30 traits/mm. Les mesures se font soit par interpolation entre deux raies étalons rapprochées (séparation variant en 1 et 9 nombres d'ondes) pour les raies isolées soit en utilisant une table d'étalonnage calculée à la machine par la méthode des moindres carrés. Dans le meilleur des cas, la précision relative sur la position des raies est  $\pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$  et l'écart quadratique moyen de  $0,03 \text{ cm}^{-1}$  reflète en partie la précision des étalons utilisés ( $\pm 0,03$  pour l'ammoniac, de  $0,03$  à  $0,10 \text{ cm}^{-1}$  pour la vapeur d'eau atmosphérique) si bien que la précision absolue n'est généralement pas supérieure à  $0,04 \text{ cm}^{-1}$  ( $5 \times 10^{-3} \text{ meV}$ ).

---

<sup>†</sup> Il existe par ailleurs des tables légèrement différentes donnant  $\alpha$  en fonction de la transmission et de la réflexion pour  $R$  donné<sup>61</sup>.

# MESURE DES LARGEURS DE RAIES

En négligeant le bruit de fond, la forme d'une raie d'absorption obtenue expérimentalement est le produit de convolution de cette raie à résolution infinie par une fonction instrumentale représentable par la transmission d'une raie d'absorption ou d'émission infiniment fine par le monochromateur utilisé. La déconvolution, c'est-à-dire le retour à la forme vraie n'est simple que lorsque les formes précédentes sont représentables par des fonctions de Voigt. Dans la négative, d'autres techniques de déconvolution plus générales doivent être utilisées<sup>62-63</sup>.

Le coefficient d'absorption réduit  $\alpha(\omega)/\alpha(\omega_0)$  d'une raie produit de convolution d'une fonction de Gauss par une fonction de Lorentz, de largeurs totales à mi-hauteur  $\gamma_G$  et  $\gamma_L$  s'écrit :

$$K(\omega-\omega_0) = \frac{2}{\pi \gamma_L} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-u^2/a^2) du}{1 + 4(\omega-\omega_0-u)^2/\gamma_L^2}$$

où  $\omega_0$  est le nombre d'ondes au centre de la raie et  $a = \gamma_G/2\sqrt{\text{Log}2}$ . Une telle fonction est appelée fonction de Voigt et l'on trouvera ses propriétés essentielles dans la référence 64. Il est intuitif que dans les cas limites où  $\gamma_L/\gamma_G$  tend vers zéro ou l'infini, elle se ramène à une fonction de Gauss ou de Lorentz. On démontre que si l'on convole deux fonctions de Voigt :

$$\frac{1}{\beta_1} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-x^2/\beta_1^2) dx}{1 + (y-x)^2/\beta_1^2} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\beta'_1} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-x^2/\beta'^2_1) dx}{1 + (y-x)^2/\beta'^2_1} \quad ,$$

le produit est encore une fonction de Voigt avec  $\beta'' = \beta_1 + \beta'_1$  et

$$\beta''^2 = \beta_1^2 + \beta'^2_1 .$$

Si  $\alpha(\omega_0)$ ,  $\gamma_G$ ,  $\gamma_L$  et l'aire comprise sous la courbe sont données, la fonction de Voigt est déterminée (par substitution, on voit que  $\beta_1 = \gamma_L/2$  et que  $\beta_2 = a = \gamma_G/2\sqrt{\text{Log} 2}$ . Les tables de fonctions de Voigt de VAN DE HULST et REESINCK<sup>65</sup> permettent d'obtenir les rapports  $\beta_1/\beta_2$ ,  $\beta_1/h$  et  $\beta_2/h$  où  $h$  est la largeur totale à mi-hauteur de la raie considérée en fonction de la largeur de la raie pour différentes valeurs du coefficient d'absorption réduit. Celles de DAVIES et VAUGHAN<sup>66</sup>, plus complètes et plus précises, sont de présentation similaire. (Le paramètre  $\eta^{-1}$ , la fraction lorentzienne et la fraction gaussienne sont respectivement identiques à  $\beta_1/\beta_2$ ,  $2\beta_1/h$  et  $2\beta_2\sqrt{\text{Log} 2}/h$ ).

Pour la mesure des largeurs des raies d'absorption, la déconvolution doit être effectuée sur le spectre de transmission. La forme déconvolue est la courbe de transmission vraie à partir de laquelle on calcule la largeur vraie par une correction logarithmique appropriée. Il est généralement possible de faire des hypothèses simplificatrices au sujet de la fonction instrumentale: dans notre cas, la figure 4 montre que la fonction de Gauss est une approximation raisonnable. La figure 5 donne la variation de la largeur  $\gamma_i$  de la fonction instrumentale pour  $\omega_0 = 1131,85 \text{ cm}^{-1}$ . (Cette fonction est assimilée à la courbe de transmission de la transition  $\text{aR}(9,6)$  de  $\text{NH}_3$ , la transmission étant telle que la correction logarithmique est négligeable). Cette figure est utilisable aux autres énergies dans le même ordre du réseau en multipliant la valeur lue par  $\cotg i(\omega)/\cotg i(\omega_0)$ . Les tables mentionnées plus haut permettent de déterminer si la courbe de transmission est représentable par une fonction de Voigt. Dans l'affirmative les paramètres  $\beta_1''$  et  $\beta_2''$  sont obtenus par les tables, les paramètres de la fonction instrumentale gaussienne sont  $\beta_1' = 0$  et  $\beta_2' = \gamma_i/2 \text{ Log } 2$ . Les paramètres  $\beta_1$  et  $\beta_2$  sont donc :  $\beta_1 = \beta_1'' - \beta_1'$  et  $\beta_2 = (\beta_2'' - \beta_2')^{1/2}$ , d'où l'on déduit la largeur vraie de la courbe de transmission. Si l'on admet que l'aire sous la courbe de transmission est invariante, la transmission minimum corrigée

est le produit de la transmission minimum observée par le rapport des largeurs observée et corrigée et il devient possible, à l'aide des tables, d'obtenir la courbe de transmission corrigée.

## II - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

### A/ - CENTRES ELECTRONIQUES.

#### a)- Présentation du travail

La majeure partie des résultats expérimentaux sur les spectres d'excitation électroniques dans les semiconducteurs a été obtenue par spectroscopie d'absorption directe ; une variante intéressante a été utilisée par MOORE pour l'étude des spectres du mercure, du cuivre et du zinc dans le germanium (les énergies d'ionisation de ces impuretés sont 91 - , 43 - et 33 meV) ; elle consiste à doper simultanément le germanium avec deux impuretés du même type : Hg-Cu, Cu-Zn et Zn-Ga. L'énergie d'ionisation de la seconde impureté de chaque couple étant plus faible que celle de la première, l'absorption qui lui est associée produit une photoconductivité appréciable dans le domaine d'observation du spectre discret de la première, de telle sorte qu'échantillon et détecteur sont confondus<sup>67</sup>. Les raies d'excitation des impuretés III et V ont été également observées comme des pics dans le spectre de photoconductivité extrinsèque du germanium<sup>68</sup>, le mécanisme de ces phénomènes étant sans doute l'absorption d'un photon de l'énergie de la transition accompagnée de l'absorption d'un phonon acoustique fournissant la différence avec l'énergie d'ionisation; en outre, il semble que certaines observations à des concentrations d'impuretés supérieures à  $10^{14}$  at.cm<sup>-3</sup> sont explicables en supposant qu'une photoconductivité non négligeable résulte de l'élargissement des niveaux excités avec la concentration<sup>69</sup>. Nous avons vu plus haut que les expériences de recombinaison radiative à deux photons ont également permis de mesurer la position de certains niveaux excités dans le silicium<sup>21</sup> ; dans le cas du phosphore de gallium , c'est l'ensemble du spectre du soufre, du sélénium et du tellure qui a pu être obtenu par cette méthode, dans laquelle le spectre

observé en émission est dû à l'énergie de la recombinaison radiative de l'exciton lié à l'atome d'impureté neutre diminuée de l'énergie d'excitation de l'impureté de l'état fondamental aux différents états excités<sup>70</sup>.

Dans le présent travail, nous avons réalisé une étude par absorption du spectre d'excitation du phosphore dans le silicium, non seulement du point de vue de l'énergie et de l'intensité des transitions, mais aussi de la variation de cette énergie avec la température et le champ magnétique. Le spectre d'excitation du phosphore est assez bien connu : il a été étudié entre 21 et 45 meV par AGGARWAL et al<sup>20,19</sup>, mais les transitions comprises entre 21 et 33 meV sont dues aux niveaux fondamentaux E et T<sub>1</sub> dont la population ne devient appréciable qu'au-dessus de 30°K. N'étant intéressés que par les transitions à partir de l'état fondamental A<sub>1</sub>, nous nous restreignons au domaine 33-45 meV ; il a été également étudié par BICHARD et al qui, les premiers donnèrent une limite supérieure de  $8 \times 10^{-2}$  meV pour la largeur des raies à la température de l'hélium liquide<sup>19</sup>, c'est-à-dire à une température que nous estimons ne pas dépasser 10°K. Dans un précédent travail, nous avons étudié les transitions  $2p_{\pm}$  et  $3p_{\pm}$  aux températures de l'hélium et de l'hydrogène liquides ; nous avons conclu que les variations de l'intensité ou plus précisément du coefficient d'absorption maximal et de la largeur des raies sont faibles entre ces deux températures.

b)- Position et attribution des raies du phosphore dans le silicium.

Les énergies des transitions observées par les différents auteurs sont données dans le tableau 8. La raie d'énergie 42,29 meV a été attribuée à  $4p_0$  par AGGARWAL et al qui n'observent pas celle d'énergie 41,76 meV attribuée par BICHARD et al à la même transition. Or la présence d'arsenic dans l'échantillon Si 702 dopé au phosphore a été établie par l'observation de la transition  $2p_{\pm}$  (As) d'énergie 46,435 meV ; en prenant l'écart expérimental  $2p_{\pm} - 2p_0$  de l'arsenic, ( $5,12 \pm 0,05$  meV), on trouve la transition  $2p_0$  (As) à l'énergie

42,315 meV, très proche de 42,29 meV, et avec une intensité comparable dans notre échantillon. Si l'on attribue cette dernière raie à  $2p_0$  (As), il devient tentant d'attribuer celle d'énergie 41,76 meV à  $4p_0$ . On remarque que l'écart expérimental  $2p_{\pm} - 2p_0$  ainsi obtenu s'accorde mieux avec ceux de l'arsenic et du bismuth que celui de 3,11 donné dans le tableau 4 mais l'accord entre la théorie et l'expérience est bien meilleur en attribuant la raie d'énergie 42,29 MeV à  $4p_0$  ; ce dernier argument vaut d'être souligné car la différence des écarts théoriques et expérimentaux qui ne dépasse pas 0,20 meV atteint 0,56 meV en attribuant la raie d'énergie 41,76 meV à  $4p_0$ , mais nous verrons que l'effet Zeeman tend à prouver que la raie observée à 42,29 meV est due à  $2p_0$  (As) et à  $4p_0$  (P). Nous pensons avoir observé la transition  $5p_0$  qui est toujours donnée confondue avec  $4p_{\pm}$ . Des calculs variationnels<sup>72</sup> ont montré que cette transition a une énergie comprise entre celles de  $3p_{\pm}$  et de  $4p_{\pm}$ . Cette attribution nous paraît aussi justifiée par le rapport des intensités des différentes transitions, dont nous discuterons plus loin.

Nous avons également donné dans le tableau 8 un spectre d'énergie semi-théorique obtenu en prenant la valeur expérimentale de l'énergie d'ionisation de l'état  $A_1$  et les valeurs théoriques de l'énergie d'ionisation des états excités  $P_{0\pm}$  données dans la référence 72 : pour les niveaux  $p_0$  l'écart entre les valeurs expérimentales et semi-théoriques est d'environ 0,45 meV tandis qu'il est de 0,28 meV pour les niveaux  $p_{\pm}$ . L'accord sur l'énergie des transitions est assez bon, encore que nos valeurs soient systématiquement supérieures à celles de la référence 19 d'environ 0,05 meV ( $0,4 \text{ cm}^{-1}$ ). On notera que les transitions  $3p_0$ ,  $4p_{\pm}$  et  $5p_{\pm}$  sont distantes de moins de 0,05 meV de raies de la vapeur d'eau atmosphérique ; le mode de desséchage utilisé réduit son absorption dans des proportions telles que nous pensons que l'erreur sur l'énergie des deux premières transitions est  $\pm 0,02 \text{ meV}$  ; la très faible

intensité de la transition  $5p_{+}$  la rend difficilement mesurable pour la concentration en phosphore de Si 702, d'où une grande incertitude sur son énergie. La précision que nous donnons est une précision spectroscopique qui tient compte 1) de la précision de l'étalonnage 2) de la précision avec laquelle le maximum de la raie peut être déterminé ; elle ne tient pas compte du déplacement possible de la raie dû aux contraintes accidentelles que peut subir l'échantillon du fait de son mode de fixation. En effet, dans la configuration de nos expériences, le vecteur d'onde du rayonnement  $\underline{q}$  est parallèle à l'axe (111) du cristal ; une contrainte mécanique parallèle à cet axe est symétrique par rapport aux six ellipsoïdes et ne peut donc pas lever la dégénérescence d'ordre 6, mais une contrainte perpendiculaire à (111) peut lever cette dégénérescence. Les contraintes accidentelles ne sont pas uniaxiales et l'on peut s'attendre à un élargissement inhomogène des raies observées, accompagné d'une polarisation partielle ; en effet, théorie et expérience montrent que dans le cas des contraintes uniaxiales, le spectre est polarisé. Nous n'avons toutefois constaté aucune polarisation notable du spectre.

On constate que l'écart entre les raies varie beaucoup moins, ainsi qu'en témoigne le tableau 9.

c)- Déplacement des transitions en fonction de la température.

Nous avons vu dans la première partie (s'y reporter pour les notations) que lorsque la température varie, la transition  $\alpha \rightarrow \beta$  subit un déplacement  $\Delta_{\alpha}(T) - \Delta_{\beta}(T)$  dû au déplacement de chaque niveau du fait de l'interaction électron-phonon, où  $\Delta_{\lambda}(T) = \sum_{\underline{q}} \Delta_{\lambda \underline{q}}(T)$ .  $\Delta_{\lambda}(T)$  est la somme d'une contribution indépendante de la température du couplage avec les autres niveaux  $\lambda'$  par l'interaction électron-phonon :

$$\sum_{\lambda'} S_{\lambda \lambda'} = \sum_{\lambda'} \sum_{\underline{q}} \frac{|V_{\lambda \lambda' \underline{q}}|^2}{E_{\lambda} - E_{\lambda'} - \hbar \omega_{\underline{q}}}$$

et d'une contribution dépendant de la température par l'intermédiaire de  
 $(\exp(\hbar\omega_{qs}/kT) - 1)$

$$\epsilon_{\lambda} = \sum_{\alpha\beta} \frac{1}{2} \left( \frac{1}{E_{\lambda} - E_{\lambda} - \hbar\omega_{qs}} + \frac{1}{E_{\lambda} - E_{\lambda} + \hbar\omega_{qs}} \right)$$

(L'indice supplémentaire s correspond aux différentes directions de polarisation des phonons). La variation de l'énergie d'un ellipsoïde  $j$  sous l'effet d'une déformation décrite par le tenseur  $e$  est :

$$\delta E^{(j)} = \sum_{\alpha\beta} e_{\alpha\beta} (\epsilon_d \delta_{\alpha\beta} + \epsilon_u k_{\alpha}^{(j)} k_{\beta}^{(j)})$$

où  $\alpha, \beta = x, y, z$  et  $k_{\alpha}^{(j)}$  est un vecteur unitaire parallèle au grand axe de l'ellipsoïde. Or les phonons produisent un déplacement  $u_{\alpha}(r)$  de la position d'équilibre d'une particule de coordonnées  $r$  à l'équilibre donné par :

$$u_{\alpha}(r) = \sum_{q,s} \left( \frac{\hbar}{2\rho V\omega_{qs}} \right)^{1/2} (e_{\alpha s}(q) b_{qs} \exp iqr + e_{\alpha s}^*(q) b_{qs}^{\dagger} \exp - iqr)$$

où  $e_{\alpha s}(q)$  est le vecteur de polarisation des phonons. En développant  $u_{\alpha}(r)$  en série de Fourier, on vérifie que les composantes de Fourier de  $\delta E^{(j)}$  qui décrivent l'interaction électron-phonon sont :

$$\delta E_q^{(j)} = i(\epsilon_d u_q + \epsilon_u (u_q k_{\alpha}^{(j)})(k_{\alpha}^{(j)})) \quad \text{où} \quad u_q = u_{\alpha}(q) \exp i q r$$

Les fonctions d'onde complètes d'un niveau  $\lambda$ , appartenant à la  
 de dégénérescence  $\mu$  sont :

$$\psi_{\lambda} = \sum_{j=1}^N \psi_{\lambda j} F_{\lambda j}(r) \varphi(k_{\lambda j}, r)$$

On trouve pour les éléments de matrice :

$$V_{\lambda(\mu)\lambda'(\mu')q_s} = i \left( \frac{\hbar q}{2\rho V v_s} \right)^{1/2} \sum_j \alpha_{\lambda j}^{(\mu)} \alpha_{\lambda' j}^{(\mu')} \theta_{\lambda\lambda'}^j(q) e_s(q) (\Xi_d \frac{1}{v} + \Xi_u U^{(j)}) e_1(q)$$

où  $U^{(j)} = U^{(-j)} = \begin{pmatrix} 0 & \\ & 0 \\ & & 1 \end{pmatrix}$  et  $e_1(q) = q/q$  pour la polarisation du mode LA.

Le calcul des termes  $S_{\lambda\lambda'}$  et  $\Delta_{\lambda\lambda'}$  est assez long ; il a été fait dans la référence 73 pour les niveaux  $1sA_1$ ,  $1sT_1$ ,  $1sE$  et  $2p_0$  en ne considérant pour chaque niveau que l'interaction avec les trois autres.

Nos résultats portent sur les transitions  $2p_0$ ,  $2p_{\pm}$  et  $3p_{\pm}$ . Les énergies des transitions et les déplacements avec la température sont donnés dans le tableau 10. Le calcul montre que l'énergie du niveau fondamental croît avec la température et que le déplacement passe de 0,038 meV à 30°K (origine : 0°K) à 0,119 meV à 60°K, le couplage le plus efficace ayant lieu avec l'état  $1sE$  par l'intermédiaire de phonons TA. En comparant les valeurs calculées à 60°K avec celles que nous obtenons à 55°K et en admettant que le déplacement calculé de  $1sA_1$  constitue un bon ordre de grandeur, on constate que le déplacement est environ deux fois plus grand pour les niveaux  $2p_{\pm}$  et  $3p_{\pm}$  que pour le niveau  $2p_0$ .

Il aurait été intéressant de connaître les déplacements expérimentaux pour toutes les transitions mais la concentration de phosphore de Si 702 et leur faible coefficient d'absorption, qui décroît encore quand augmente la température rendent cette observation malaisée. En outre, nous pensons que la comparaison de ces résultats avec ceux de l'arsenic et de l'antimoine dans le silicium doit fournir des renseignements supplémentaires étant

donné que les niveaux fortement couplés avec  $1sA_1$  doivent présenter un déplacement variant avec l'espèce chimique de l'impureté tandis que le déplacement des autres niveaux doit en être indépendant et nous pensons les obtenir dans le cadre du laboratoire. Il faut enfin signaler que si les seules comparaisons possibles entre la théorie et l'expérience montrent un bon accord pour la transition  $2p_0$ , les déplacements calculés pour les transitions  $1s$  ( $E$  et  $T_1$ ) -  $2p_0$  sont très inférieurs à ceux observés par AGGARWAL et al<sup>70</sup>, encore que le sens du déplacement (l'opposé de celui de  $2p_0$ ) soit le même, de telle sorte qu'il est difficile de faire des hypothèses sans nouveaux calculs notamment du couplage  $nsA_1 \rightarrow n'p_{\pm}$  et  $n'p_0 \rightarrow n'p_{\pm}$ .

d)- Coefficient d'absorption et largeur des raies.

Les coefficients d'absorption ont été mesurés en utilisant une largeur instrumentale comprise entre 0,08 et 0,11 meV (cette largeur décroît avec l'énergie de la transition car la dispersion du réseau augmente). Les valeurs observées pour l'un des échantillons Si 702 à 7<sup>0</sup>K sont données ci-dessous. L'absorption présente en effet une légère variation d'un échantillon à l'autre due au gradient de concentration de phosphore dans le cristal.

| Transition | $\alpha_{\max} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ | Transition | $\alpha_{\max} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ |
|------------|------------------------------------------|------------|------------------------------------------|
| $2p_0$     | 6,5                                      | $3p_{\pm}$ | 5,0                                      |
| $2p_{\pm}$ | 14,5                                     | $5p_0$     | 0,15                                     |
| $3p_0$     | 1,0                                      | $4p_{\pm}$ | 1,3                                      |
| $4p_0$     | 0,3                                      |            |                                          |

La précision est  $\approx 10 \%$  pour les transitions autres que  $3p_0$  et  $4p_{\pm}$  ( $\approx 20 \%$ ). La transition  $5p_{\pm}$  ne figure pas dans cette liste car sa faible intensité et la présence de vapeur d'eau résiduelle donnent une

précision  $\approx 100\%$ . A largeur instrumentale égale, les valeurs données ci-dessus sont un peu supérieures à celles de la référence 33 pour les transitions  $2p_{\pm}$  et  $3p_{\pm}$ . Les raies  $2p_0$ ,  $2p_{\pm}$  et  $3p_{\pm}$  ne sont pas symétriques (Fig. mais les spectres obtenus étant reproductibles, nous pensons que l'élargissement dû aux contraintes internes est négligeable.

Les largeurs observées sont différentes pour des transitions différentes, comme en témoignent les valeurs ci-dessous, obtenues à  $7^{\circ}\text{K}$  :

| Transition | Largeur observée<br>(meV) | $\frac{\text{Largeur instrumentale}}{\text{Largeur observée}}$ | Largeur vraie<br>(meV) | Largeur vraie<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|------------|---------------------------|----------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------------------------|
| $2p_0$     | 0,130                     | 0,752                                                          | 0,06                   | 0,5                                   |
| $2p_{\pm}$ | 0,174                     | 0,614                                                          | 0,11                   | 0,9                                   |
| $3p_{\pm}$ | 0,110                     | 0,943                                                          | $< 0,01$               | $< 0,08$                              |

La transition  $2p_{\pm}$  a également été observée dans Si 691, dopé au bore<sup>†</sup>. Les raisons qui nous ont fait attribuer la raie observée à 39,19 meV dans Si 691 à la transition  $2p_{\pm}$  du phosphore sont 1) la présence du phosphore comme élément compensateur 2) la coïncidence des énergies 3) l'aspect dissymétrique de la raie, observée dans les deux cas (Si 702 et Si 691). Cependant, la largeur observée de  $2p_{\pm}$  dans Si 691 n'est plus que 0,124 meV, soit une largeur vraie de 0,06 meV pour une largeur instrumentale de 0,085 meV. Ces valeurs sont à comparer avec celles de WHITE<sup>24b</sup> pour  $2p_0$  et  $2p_{\pm}$  qui trouve une limite supérieure de 0,04 meV ( $0,32 \text{ cm}^{-1}$ ) avec des échantillons dont la concentration de phosphore est inférieure à  $10^{14} \text{ at.cm}^{-3}$ .

---

<sup>†</sup> Les hypothèses permettant d'expliquer l'observation de cette raie sont discutées plus loin.

Nous avons résumé dans le tableau 11 les différentes causes d'élargissement et de déplacement des niveaux. Nous pensons que la différence entre nos valeurs pour Si 702 et celles de WHITE est due à l'interaction entre l'impureté neutre et l'ensemble des impuretés ionisées par compensation, ainsi qu'à l'effet de concentration. Ce dernier effet apparaît même aux faibles concentrations ( $10^{14}$  at.cm<sup>-3</sup> pour le silicium) où l'existence de bandes d'impureté est difficilement concevable ; par contre, il n'est pas exclu que le passage par effet tunnel d'un électron d'un centre neutre à un centre ionisé puisse produire une levée de dégénérescence des niveaux qui se traduit par un élargissement des transitions, d'autant plus important que les états finals ont une énergie plus faible. Il est probable que les largeurs obtenues par WHITE et pour Si 691 sont dues en partie à l'effet de concentration car il est encore important à des concentrations de  $10^{14}$  at.cm<sup>-3</sup> de centres accepteurs pour lesquels l'interaction porteur lié phonon est plus forte que pour les centres donneurs. Les valeurs calculées de l'élargissement par les phonons sont inférieures à  $2 \times 10^{-2}$  meV pour  $2p_0$  et  $2p_{\pm}$  et paraissent un ordre de grandeur acceptable du phénomène. Il est donc logique d'admettre que les contributions à la largeur de raie dues à la concentration (effet de compensation inclus) sont proches de 0,04<sub>-</sub> et 0,09 meV pour  $2p_0$  et  $2p_{\pm}$  respectivement.

On ne dispose pas de données expérimentales sur les divers effets de concentration pour les centres donneurs. Un préliminaire en est l'étude de l'effet Stark<sup>†</sup> d'un champ extérieur qui permettrait de calculer les coefficients de Stark pour le déplacement et l'élargissement des raies (on sait cependant que  $t_s(2p_{\pm})$  pour le phosphore est  $-4 \times 10^{-8}$  meV.cm<sup>2</sup>.V<sup>-2</sup>). Des mesures sur des échantillons dont les taux de compensation  $(N_d - N_a)/N_a$  sont très différents mais dont la concentration en phosphore neutre est à peu près la même doit donner la somme des contributions de l'inhomogénéité de champ, de l'effet Stark et d'un processus lié à l'effet tunnel entre deux centres don-

<sup>†</sup>Sauf indication contraire, nous désignons ainsi l'effet Stark du deuxième ordre.

neurs (neutre et ionisé). Le calcul du champ interne dû aux ions produits par compensation peut être fait en négligeant l'effet d'écran, ce qui revient à supposer le rayon de Debye infini. Dans ce cas, la distribution du champ électrique  $E$  exprimée en fonction du champ normal  $E_0 = \frac{e^2}{\kappa} (4\pi N_i/3)^{2/3}$  et de  $\beta = E/E_0$  est  $W(E) = E_0^{-1} W(\beta)$ . Cette distribution<sup>74</sup> est maximale pour  $\beta = 1,67$  ; dans Si 702,  $N_i = 2N_a = 3 \times 10^{14} \text{ at.cm}^{-3}$ ,  $E_0 = 147 \text{ V.cm}^{-1}$  et  $E = 246 \text{ V.cm}^{-1}$ . La transition  $2p_{\pm}$  dans un échantillon non compensé doit être déplacée de  $0,024 \text{ meV}$  ( $0,009 \text{ cm}^{-1}$ ) vers les hautes énergies par rapport à la même transition observée dans Si 702, ce qui est indétectable avec notre équipement (Si nous admettons pouvoir détecter une variation de  $6 \times 10^{-3} \text{ meV}$  sur la position d'une raie, cette raie doit présenter un coefficient de déplacement de  $\approx 15 \times 10^{-8} \text{ meV.cm}^2.\text{V}^{-2}$ ). Moyennant certaines hypothèses sur le profil de la raie, on peut soustraire de la largeur d'une raie observée avec un échantillon compensé la contribution de l'effet Stark dont les coefficients ont été obtenus expérimentalement et l'on obtient la contribution de l'inhomogénéité de champ. On doit ainsi pouvoir déterminer la contribution de "l'effet de concentration" à partir d'échantillons non compensés de concentration différentes. Si nous fixons un coefficient de Stark de  $10 \times 10^{-8} \text{ meV.cm}^2.\text{V}^{-2}$  pour l'élargissement de la transition  $2p_{\pm}$  (cette valeur assez élevée est identique à celle de la raie 4 du bore dans le silicium), nous trouvons pour Si 702, que la contribution de ce processus à  $7^\circ\text{K}$  est  $0,006 \text{ meV}$  pour une largeur totale de  $0,11 \text{ meV}$ . Ceci montre qu'il est probable que cet effet rend compte de moins de  $10 \%$  de l'élargissement dû à des causes autres que l'interaction électron-phonon.

Quand la température croît, la concentration d'ions devient  $2N_a + n(T)$ . Pour  $T = 55^\circ\text{K}$ ,

$$n(T) \approx \frac{2N_c}{2} \frac{N_d - N_a}{N_a} \exp(-E_i/kT)$$

$N_c$  est la densité d'états dans la bande de conduction à la température  $T$ . Pour le silicium,  $N_c (\text{cm}^{-3}) = 6,38 \times 10^{14} T^{3/2}$ , l'énergie d'ionisation du phosphore est 45,3 meV, d'où  $n(T) \approx 2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . La concentration en phosphore neutre est  $4,2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , mais on doit noter que les états excités sont peuplés thermiquement et que la concentration de phosphore dans l'état fondamental est assez inférieure à la valeur ci-dessus ( $\approx 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ). Le champ électrique au site de l'impureté est modifié pour deux raisons : le champ normal  $E_0$  augmente car il est proportionnel à  $N_1^{2/3}$  et l'on doit tenir compte de l'effet d'écran dû aux électrons libres dans la fonction de distribution du champ électrique. A 55°K, on peut négliger l'effet d'écran car la concentration d'électrons libres est trop faible par rapport à la concentration d'ions. Pour la transition  $2p_{\pm}$ , le déplacement qui résulte de l'augmentation du champ électrique est trop faible pour être détectable et la valeur du déplacement observé entre 8 et 55°K (Tableau 10) est bien attribuable à l'interaction électron-phonon.

Nous avons mesuré la largeur vraie de la transition  $2p_{\pm}$  à 55°K ; nous trouvons 0,217 meV contre 0,11 meV à 8°K. Si nous nous donnons un coefficient de Stark de  $10 \times 10^{-8} \text{ meV cm}^2 \text{ V}^{-2}$  pour l'élargissement de cette transition, nous trouvons que la contribution de ce processus est 0,006 meV pour une largeur totale de 0,11 meV à 8°K. A 55°K,  $E \approx 294 \text{ V cm}^{-1}$  et la contribution passe à 0,009 meV. L'effet de concentration est supposé indépendant de la température et sa limite supérieure pour Si 702 est 0,09 meV. On voit qu'à 55°K l'interaction électron-phonon couplera plus fortement les niveaux  $2p_{\pm}$  et  $3p_{\pm}$  (température critique : 10,7°K) que les niveaux  $2p_{\pm}$  et  $2p_0$  (température critique : 58°K) ; l'intensité du couplage  $2p_{\pm} - 3p_{\pm}$  (Tableau 7) montre que l'on peut négliger la contribution de  $3p_{\pm}$ . En utilisant la relation IV, on trouve que  $\Delta\omega_{3p_0} = 0,087 \text{ meV}$  à 55°K. On déduit des valeurs ci-dessus un ordre de grandeur de la largeur de la transition  $2p_{\pm}$  à 55°K, soit 0,187 meV, à comparer avec la valeur expérimentale 0,217 meV. Nous avons négligé dans cette estimation

l'effet d'inhomogénéité de champ dont on peut tout au plus penser qu'il est plus important que l'effet Stark.

A concentration identique, la transition  $3p_{\pm}$  se distingue de  $2p_{\pm}$  par une largeur beaucoup plus faible ( $\leq 0,01$  meV). La figure 6 montre l'absorption de cette transition. (La valeur de  $\alpha_{\max}$  est un peu plus grande que les  $5 \text{ cm}^{-1}$  du tableau de résultats car cette dernière valeur est une moyenne. Cette transition est superposée à deux raies de la vapeur d'eau, à  $340,55$  - et  $342,21 \text{ cm}^{-1}$ , mais nous sommes sûrs qu'elles n'influencent pas sur le profil de  $3p_{\pm}$ . L'intensité du couplage électron-phonon pour la transition  $3p_{\pm}$  est effectivement plus faible que celui pour  $2p_{\pm}$ , mais nous avons vu que pour cette transition, ce processus n'est pas le plus important. Une explication a priori est que les autres causes d'élargissement et surtout l'effet de concentration sont négligeables. Considérons de nouveau le modèle de semi-conducteur utilisé : A quelques degrés absolus, il contient  $N_d - N_a$  centres donneurs neutres,  $N_a$  ions donneurs et  $N_a$  ions accepteurs par unité de volume. Cette distribution est vérifiée statistiquement, mais on peut imaginer qu'un atome donneur soit tantôt neutre tantôt ionisé, par transfert d'un électron par effet tunnel entre deux atomes donneurs voisins. Cet effet tunnel est régi par deux paramètres 1) la probabilité pour qu'un centre soit ionisé : par exemple, pour un taux de compensation égal à l'unité,  $N_d - N_a = N_a$  et cette probabilité est 0,5 et l'on peut considérer qu'il en résulte une double dégénérescence additionnelle de chaque niveau. Si  $N_a$  reste constant et que  $N_d$  augmente, cette probabilité va diminuer 2) La probabilité de passage de l'électron, qui dépend de la hauteur de la barrière de potentiel et de la distance entre atomes d'impureté : cette probabilité est proportionnelle à  $N_d^{1/3}$  et elle détermine l'élargissement de chaque niveau. Dans ce type d'effet tunnel, l'élargissement est surtout sensible pour les états excités et de deux niveaux, celui de plus faible énergie doit être le plus élargi. Cette consta-

tation est infirmée dans le cas des niveaux  $2p_{\pm}$  et  $3p_{\pm}$ , dont les énergies respectives sont 6,12 et 2,84 meV. Un autre type d'effet tunnel doit être considéré : c'est celui qui est responsable de la conduction par sauts à basse température et fait intervenir un phonon acoustique. Dans ce cas, on conçoit que l'élargissement des niveaux dépende de l'interaction électron lié-phonon et le faible couplage pour la transition  $3p_{\pm}$  est peut être responsable de la finesse de la raie. (La largeur calculée en ne tenant compte que du couplage avec  $2p_{\pm}$  est  $5,5 \times 10^{-3}$  meV ( $0,045 \text{ cm}^{-1}$ ). Il s'ensuit que la limite supérieure du coefficient de Stark pour l'élargissement de  $3p_{\pm}$  est  $7 \times 10^{-8} \text{ meV cm}^2 \text{ V}^{-2}$ .

Ainsi qu'il a été signalé plus haut, nous avons observé la transition  $2p_{\pm}$  du phosphore dans le silicium dopé au bore (Si 691 et Si 700). La figure 7 montre le spectre obtenu avec Si 691 car c'est le mieux résolu. La présence de phosphore dans ces échantillons est normale car c'est l'élément compensateur, mais il doit être ionisé et par conséquent indétectable optiquement en l'absence de rayonnement intrinsèque. On pourrait tout d'abord penser que l'échantillon est une mosaïque de zones p et n, encore que l'on voit mal comment ces zones peuvent exister sans produire d'anomalies électriques et nous excluons cette cause. Lorsque nous avons observé pour la première fois ce phénomène, nous avons supposé que le rayonnement intrinsèque parasite pouvait en être responsable, mais les expériences de WHITE<sup>24a</sup> et les précautions prises dans notre montage excluent également cette explication. En effet, lorsqu'on crée des paires électron-trou par irradiation intrinsèque à basse température, les électrons et les trous libres sont capturés par les impuretés ionisées et le retour à l'équilibre en l'absence de rayonnement extrinsèque peut atteindre plusieurs minutes ; en présence de rayonnement extrinsèque, la durée de vie des atomes de phosphore neutre est beaucoup plus courte ( $\sim 10^{-2}$  sec). On pourrait aussi penser que dans le silicium contenant de l'oxygène,

la forte électronégativité de cet élément fait qu'il existe une corrélation entre la position des atomes d'oxygène et celle des atomes de bore, de telle sorte que le processus de compensation se trouverait modifié par la localisation des trous au voisinage des atomes d'oxygène. Nous n'avons pas observé la raie 4 du bore dans le silicium dopé au phosphore. Nous savons que des expériences sont en cours pour tenter d'observer le doublet de R.P.E. du phosphore ( $P^{31}$ ) dans les échantillons présentant cette anomalie.

e)- Discussion -

Dans l'étude des largeurs des transitions à basse température ( $< 25^{\circ}K$ ), il semble que jusqu'à présent la contribution de l'interaction électron-phonon soit masquée par un effet de concentration dépendant peut être en partie de cette interaction. A concentration suffisamment basse ( $< 5 \times 10^{13} \text{ at.cm}^{-3}$ ) on doit atteindre une largeur indépendante de la concentration et en principe de l'espèce chimique étant donné que la largeur de la transition est le fait du niveau excité. Ainsi que le montre notre étude du spectre du phosphore dans le silicium, la largeur vraie de certaines transitions telles que  $3p_{+}$  est très faible et comparable avec celle des transitions vibrationnelles dans les gaz ( $\sim 0,05 \text{ cm}^{-1}$ ) et il serait bon d'utiliser pour ces études un spectromètre de résolution dix fois plus grande que celle du nôtre (spectromètre T.F.). Il est évident que le problème se pose de façon plus aiguë encore pour les impuretés dans le germanium où l'interaction électron-phonon, plus faible que dans le silicium, fait que l'élargissement par concentration se manifeste déjà pour des concentrations  $\sim 10^{13} \text{ at.cm}^{-3}$ .

Dans notre discussion de l'interaction électron-phonon, nous nous sommes surtout arrêtés à l'effet de durée de vie, responsable de la largeur de la raie sans phonon d'énergie  $\omega_{\alpha\beta}$  et de son déplacement avec la température. L'absorption d'un photon et la création où l'annihilation simultanée d'un phonon acoustique conduit à l'existence de deux raies satellites à un phonon, d'énergies  $\omega_{\alpha\beta} \pm h\nu/a$ , dont les intensités relatives sont dans le

rapport  $\exp(-h\nu/kT)$ , et à basse température, on doit seulement observer  $\omega_{\alpha\beta} + h\nu/a$ . Jusqu'à présent, ces transitions n'ont pas été observées de façon certaine car à  $10^0\text{K}$ , leur intensité est environ 100 fois plus faible que celle de la raie sans phonon et leur largeur est beaucoup plus importante.

Pour les centres donneurs dans le silicium,  $h\nu/a = 3,2\text{ meV}$  ; la transition à  $41,76\text{ meV}$  présente une largeur inaccoutumée par rapport aux autres transitions ainsi qu'une décroissance lente vers les basses énergies et l'écart entre cette raie et  $2p_{\pm}$  est  $2,57\text{ meV}$  : nous pensons qu'elle pourrait être due à la transition  $2p_{\pm}$  à un phonon.

Nous nous sommes posés la question de savoir s'il existe une relation entre la durée de vie optique des niveaux p et le temps de relaxation des porteurs libres extrinsèques. Ce type de recombinaison a fait l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales citées dans la référence 75. Précisons tout d'abord qu'à basse température, la recombinaison radiative ou par effet Auger est généralement négligeable devant la recombinaison avec émission ou absorption de phonons. BROWN et al<sup>75</sup> ont montré que la capture fait intervenir surtout les états ns ( $n > 1$ ) car ils ont un moment angulaire nul : en effet, la probabilité de capture d'un porteur libre par un état de moment angulaire  $\ell$  est inférieure à  $(n^2/188)^{2\ell}$  fois celle de l'état ns. Le mécanisme de la recombinaison des porteurs extrinsèques est donc leur capture par les niveaux ns, dont la section de capture est  $\sigma_c(n)$  suivie d'une désexcitation en cascade vers l'état fondamental. Le premier stade de la recombinaison, qui est la capture, pose le problème de la durée de vie du porteur libre : on peut définir une durée de vie  $\tau_L(n)$  du porteur libre par rapport à sa capture par un niveau n :

$$\tau_L(n) = \left( \frac{\pi m^*}{8kT} \right)^{1/2} (N_{\min} \sigma_c(n))^{-1}$$

et la durée de vie totale  $\tau_L$  est donnée par :

$$\tau_L = \left[ \sum_n 1/\tau_L(n) \right]^{-1}$$

Nous avons fait le calcul pour Si 702 : nous trouvons  $\tau_L \approx 10^{-8}$  sec à 8°K. Il faut toutefois remarquer que les valeurs de  $\sigma_c(n)$  données dans la référence 75 et utilisées ici ne sont valables que pour un champ électromagnétique faible et un état d'équilibre. Si ces conditions ne sont pas remplies, on peut obtenir des durées de vie beaucoup plus courtes : LEWITT et al. ont ainsi obtenu  $\tau_L \approx 2 \times 10^{-10}$  sec à 1,3°K pour une concentration de porteurs minoritaires identique à celle de Si 702, mais avec une distribution électronique de température supérieure à celle du réseau<sup>76</sup>.

Le temps de désexcitation fait intervenir les probabilités de transition induites par les phonons  $W_{nn'}$ , entre les différents états excités et entre ceux de plus faible énergie et l'état fondamental. Les probabilités de transition entre états de moment angulaire quelconque ont été calculées pour le germanium<sup>77</sup> : celles entre un état ns et les états  $\begin{pmatrix} n-1 \\ n+1 \end{pmatrix} p$  sont supérieures à celles entre un état ns et les états  $\begin{pmatrix} n-1 \\ n+1 \end{pmatrix} s$  et  $W_{2s1s}$  est toujours supérieure à  $W_{np1s}$  ; les durées de vie  $\tau_{2s}$  et  $\tau_{3s}$  calculées sont respectivement  $5 \times 10^{-9}$  et  $5 \times 10^{-11}$  sec à 4°K. Pour le silicium<sup>76</sup>, seules les probabilités  $W_{nsn's'}$  ont été calculées pour  $n' = \begin{smallmatrix} 3 & 2 & 4 & 3 \\ 2 & 3 & 3 & 4 \end{smallmatrix}$ . Nous transposons au cas du Si ce qui a été obtenu pour le Ge car les calculs utilisent un modèle hydrogénoïde simplifié qui ne tient pas compte de l'anisotropie de la masse effective<sup>†</sup>. Une donnée importante nous manque qui est la probabilité de transition  $W_{nnp'p'}$ .

Les résultats expérimentaux indiquent que la désexcitation des niveaux p est rapide : dans Si 702, l'état  $3p_{\pm}$  a la plus longue durée de vie :  $6,5 \times 10^{-11}$  sec et les autres états p ont une durée de vie  $\tau \approx 10^{-11}$  sec. Un électron capturé dans un état s se désexcitera sur un niveau p. Deux schémas sont alors possibles selon que  $W_{nnp'p} >$  ou  $< W_{nnp's}$ . Dans le premier cas, la désexcitation peut faire intervenir des états s intermédiaires entre le

<sup>†</sup> La différence principale entre les probabilités de transition induite dans le Ge et le Si est que dans le premier, les phonons TA et LA interviennent avec le plus souvent une contribution dominante des phonons TA, tandis que dans le second, la contribution des phonons TA est négligeable.

niveau de capture et le niveau 2s ; dans le second cas, la désexcitation se fera uniquement par les états p et l'état 2s. Dans tous les cas, les ordres de grandeur des probabilités de transition montrent que le stade qui réduit le temps de désexcitation est la durée de vie de l'état 2s.

f)- Alliages Silicium-Germanium -

Nous avons observé le spectre de transmission de SiGe 1 et de SiGe 2 à 8°K entre 50 et 39 meV. Le fond continu assez important de l'absorption de SiGe 1 suggère qu'elle est due aux porteurs libres. On observe deux bandes très élargies à 38,05 et 42,15 meV. L'échantillon SiGe 2 est beaucoup plus transparent ; d'après l'absorption des porteurs libres à température ambiante, la concentration de phosphore est trouvée inférieure à  $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-3}$ . On observe trois raies larges correspondant aux transitions  $2p_0$ ,  $2p_{\pm}$  et  $3p_{\pm}$  du phosphore dans le silicium ; leurs énergies sont les mêmes que dans le silicium pur. L'invariance de la position des transitions est liée à celle de l'énergie d'ionisation ; en effet, les échantillons utilisés contiennent trop peu de germanium pour modifier d'une manière détectable optiquement la structure de la bande de conduction du cristal et sa constante diélectrique. Une explication qualitative de l'augmentation de la largeur de raie (elle passe à 0,56 meV pour  $2p_{\pm}$  contre 0,17 meV dans le silicium pur) est que la substitution des atomes de germanium à ceux de silicium produit une déformation du réseau à laquelle est associée une contrainte locale qui produit une levée de dégénérescence des niveaux excités. Les premiers résultats de l'étude des spectres électroniques des alliages Si-Ge sont assez décevants car ils nous ont apporté peu de renseignements car la concentration de germanium est pratiquement constante d'un échantillon à l'autre.

g)- Effet Zeeman des transitions du phosphore dans le silicium -

La théorie de l'effet Zeeman (E.Z.) des centres donneurs dans le germanium et le silicium a été établie dans la première partie. L'E.Z. du bismuth dans le silicium a été observé par ZWERDLING et al.<sup>(11)</sup> pour des concentrations voisines de  $5 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-3}$  et des champs magnétiques allant jusqu'à 38,9 KG, dans le domaine de l'absorption à deux phonons du réseau du silicium. Le spectre d'absorption du phosphore dans le silicium se situe dans un domaine spectral où le réseau n'absorbe pratiquement pas ; la possibilité d'obtenir un champ maximal de 64 KG nous permet d'observer le déplacement non linéaire des composantes qui vient surtout de l'E.Z. quadratique, et de l'interaction entre les niveaux  $p_0$  et les sous-niveaux  $p_+$  et  $p_-$ . Les expériences que nous décrivons sont faites dans la configuration  $B \parallel (111)$ . Nous avons montré que pour cette disposition, les raies ne sont pas polarisées ; les mesures sont donc faites sans polarisation volontaire du rayonnement. Nous n'avons pas mesuré l'E.Z. quadratique de la transition  $2p_0$  car la durée des expériences était limitée et nous voulions obtenir le maximum de renseignements sur les transitions  $p_{\pm}$ .

- Transition  $2p_{\pm}$  -

Les figures 8 et 9 montrent l'E.Z. de la transition  $2p_{\pm}$ . La raie se dédouble comme le prévoit la théorie mais le dédoublement n'est pas symétrique par rapport à la position de la raie  $2p_{\pm}$  ; nous verrons ci-dessous que l'E.Z. quadratique est responsable de cette asymétrie. On remarque sur la figure 8 que l'E.Z. est déjà très net pour 8 KG bien que la séparation entre les composantes ne soit que de 0,26 meV. Cette résolution est due à l'homogénéité du champ magnétique dans le volume de l'échantillon, à la relative finesse de la transition ainsi qu'à une bonne orientation de l'échantillon dans le cryostat.

L'écart  $E_{2p_+} - E_{2p_-} = \Delta E_{2p_{\pm}}$  entre les deux composantes doit être linéaire quel que soit le champ car  $\pm \Delta E_{2p_{\pm}} = \hbar \omega_t$  et la figure 10 montre que cette condition est réalisée en dehors de la résonance  $2p_0 - 3p_+$  ; de la pente de la droite, on peut déduire la valeur de la masse effective transverse, en effet :

$$\Delta E_{2p_{\pm}} \text{ (meV)} = 3,78 \times 10^{-13} \frac{eB}{m_t} \text{ (MKSA)}$$

soit  $m_t = 0,1858 m_0$ . La précision est surtout limitée par l'incertitude sur l'alignement du cristal à environ 3 % ( $\Delta \theta \approx \pm 1^\circ$ ), d'où  $m_t = (0,186 \pm 0,006) m_0$ . Cette valeur est identique à la valeur moyenne de  $m_t$  donnée dans la référence 11 ; elle est à rapprocher de celle obtenue<sup>78</sup> par résonance cyclotron des électrons libres à 4°K ( $m_t = (0,192 \pm 0,001) m_0$ ) car elle justifie a posteriori l'emploi de la masse effective de l'électron libre dans la T.M.E. mais nous ne pouvons pas affirmer que l'écart entre les deux séries de valeur ait un sens physique.

Nous avons présenté dans la figure 11 la position des composantes en fonction du champ en admettant que l'effet observé est la superposition des E.Z. linéaire et quadratique. Les droites pointillées symétriques sont tracées en utilisant l'écart expérimental moyen déduit de la figure. La contribution quadratique est calculée dans l'approximation de la masse effective isotrope pour la simplicité des calculs ( $m^* = 0,26 m_0$ ) ; en effet, les valeurs du terme quadratique faisant intervenir l'anisotropie doivent être calculées à la machine (voir la première partie) et nous avons jusqu'à présent différé ce calcul. Les relations utilisées se déduisent de celles de la première partie :

$$E'_2(2p_{\pm}) \text{ meV} = \frac{3 (\hbar^2 \omega_c)^2}{m^* e^4} = 1,14 \times 10^{-4} B^2 \text{ (KG)}^2, \quad E'_2(3p_0) = 3E'_2(2p_{\pm})$$

L'E.Z. est calculé au premier ordre, c'est-à-dire sans tenir compte des termes non diagonaux  $\langle F_\alpha | H' | F_\beta \rangle$  où  $\alpha = np_{0,\pm}$  et  $\beta = n'p_{0,\pm}$ . Or le calcul montre que si l'on utilise les fonctions enveloppes, les termes de la forme

$\langle F_{np_0} | H' | F_{n,p_{\pm}} \rangle$  sont nuls ce qui signifie que les sous niveaux  $p_+$  et  $p_-$  pourront croiser les niveaux  $p_0$ . Malgré l'imprécision des points expérimentaux dans la zone de résonance, la figure montre qu'il n'en est pas ainsi et qu'une interaction se manifeste entre les niveaux  $2p_+$  et  $3p_0$ . Une autre constatation apparente sur la figure 11 est que l'E.Z. quadratique observé pour la transition  $3p_0$  est très inférieur à l'effet calculé. Une observation semblable a déjà été faite par ZWERDLING et al. dans le cas du bismuth pour la configuration  $B_{\frac{1}{2}} || (100) || E_{\frac{1}{2}}$ . Nous avons vu que dans ce cas les niveaux  $p_{\pm}$  ne présentent pas d'effet Zeeman linéaire et que l'on peut s'attendre à observer dans de bonnes conditions l'effet quadratique. L'expérience montre qu'il n'en est rien et que l'on observe un déplacement très inférieur à celui attendu : cette absence est attribuée à l'interaction entre niveaux.

#### - Transition $3p_{\pm}$ -

L'E.Z. au voisinage de la transition  $3p_{\pm}$  est donné dans la figure 12. Ce diagramme est beaucoup moins simple que celui de la figure en raison du réservement des transitions. On reconnaît néanmoins l'E.Z. de la transition  $3p_{\pm}$  ; le sous-niveau  $3p_{\pm}$  est le moins perturbé et présente un E.Z. quadratique important, mais inférieur cependant à celui que prévoit la théorie élémentaire. On observe l'interaction du sous-niveau  $p_-$  avec la raie satellite non entièrement résolue à champ nul. De cette interaction et de l'aspect du diagramme, il résulte que cette raie est une raie du phosphore qu'il semble correct d'attribuer à  $4p_0$  (Pour un champ de 26,65 KG, on observe notamment deux raies assez bien résolues au voisinage de 42,5 meV, l'une est attribuée à  $2p_0$  (As) et la seconde à  $4p_0$  (P) ).

La comparaison des E.Z. observé et calculé montre, pour le silicium, qu'en l'absence de niveaux perturbateurs trop proches, le calcul rend assez bien compte de l'expérience et nous ne pensons pas améliorer cet

accord en utilisant les éléments de matrice pour une masse effective anisotrope. En effet, il ressort des résultats précédents que les divergences les plus importantes résultent de l'interaction entre niveaux et cette interaction doit aussi faire intervenir les niveaux ns. Ces niveaux, dont la position est assez mal connue, doivent surtout interagir avec les niveaux  $p_0$  et cela peut expliquer en partie l'écart important entre les positions prévues et celles observées.

L'un des buts de ces expériences était de lever l'ambiguïté sur l'identification de la raie observée à 42,29 meV et il semble que nous y soyons parvenus. L'autre était de vérifier que le spectre Zeeman est indépendant de l'impureté, sauf en ce qui concerne son domaine d'observation et de présenter des diagrammes valables pour tous les autres donneurs monoélectroniques dans le silicium. Ce travail n'est pas achevé car les résultats obtenus sont pour l'instant incomplets (nous avons eu des difficultés avec le solénoïde supraconducteur) et leur interprétation théorique n'est pas encore totalement satisfaisante.

## B/- CENTRES VIBRATIONNELS : L'OXYGENE DANS LE SILICIUM

### a) - Présentation du travail

Nos premières observations de la bande de l'oxygène à 9 microns relevaient de considérations pratiques. En effet, les travaux de HROSTOWSKI et al.<sup>79</sup> ont montré la grande sensibilité de cette bande à la température entre 8 et 77°K et nous utilisons l'enregistrement de cette bande pour obtenir un ordre de grandeur de la température lorsque nous utilisons l'hélium liquide comme réfrigérant. A très basse température, la raie à 1136  $\text{cm}^{-1}$  présentait une asymétrie faisant penser à une structure non résolue. Cette structure a été résolue par CHRENKO et al.<sup>48</sup> lors d'une étude des spectres vibrationnels des complexes lithium-oxygène dans le silicium et par l'au-

teur<sup>80†</sup>. Nous avons d'abord tenté d'expliquer la structure observée par la levée de dégénérescence par effet tunnel de l'état fondamental de la vibration de torsion, mais en poursuivant nos travaux, nous avons acquis la certitude que cette explication devait être revue pour rendre compte de l'expérience. Nous nous proposons dans ce qui suit de tenter d'expliquer les résultats que nous avons obtenus dans une étude plus systématique des vibrations de l'oxygène dans le silicium.

b)- Résultats expérimentaux -

- Silicium pur -

Nous présentons les résultats concernant tout le spectre à une température donnée en commençant par la plus basse. La notation  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  et  $\omega_3$  des bandes vers les fréquences croissantes n'implique aucune hypothèse quant à leur attribution.

- Températures inférieures à 10°K

La bande  $\omega_1$  est observée à  $517,8 \text{ cm}^{-1}$ . Elle est dissymétriquement élargie vers les basses fréquences ; sa largeur à 8°K est  $4,2 \text{ cm}^{-1}$  et l'on ne peut observer qu'une seule composante. On remarque que la fréquence Raman du silicium correspond à  $518 \text{ cm}^{-1}$  et que le mode  $\omega_1$  est à la limite entre modes résonnants et modes localisés. Le coefficient d'absorption maximal<sup>††</sup> de cette bande est  $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ . Des spectres obtenus avec des échantillons enrichis en  $O^{17}$  et  $O^{18}$  n'ont montré aucune composante supplémentaire dans ce domaine<sup>41</sup>. Etant donné que l'aspect de cette bande varie peu avec la température, nous le décrivons maintenant. Entre 10°K et la température ambiante, on observe un déplacement de la bande vers les basses énergies d'environ  $3 \text{ cm}^{-1}$  et la largeur augmente pour atteindre  $6,6 \text{ cm}^{-1}$ , l'intensité intégrée restant à peu près constante.

† Nous avons découvert le travail de CHRENKO et al. après la publication de nos résultats et nous regrettons de l'avoir omis dans les références.

†† Nous omettrons dorénavant "maximal" sauf indication contraire.

On n'observe généralement que la composante  $\omega_{20}$  de la bande  $\omega_2$ . Nous pensons que l'observation faite par certains auteurs de la composante  $\omega_{21}$  à des températures inférieures à  $10^0\text{K}$  est due à des contraintes accidentelles de l'échantillon ; nous avons en effet introduit des contraintes dans certains de nos échantillons par la méthode décrite plus haut et nous avons constaté une augmentation de l'intensité de la composante  $\omega_{21}$  ou son apparition. La composante  $\omega_{20}$  est résolue en six raies dont les intensités décroissent avec l'énergie dans un rapport d'environ 500 à 1 (l'incertitude vient de ce que les raies des plus intenses affectent les intensités des plus faibles) et leur repérage nécessite deux échantillons d'épaisseurs différentes. Les cinq premières sont assez faciles à observer en utilisant une résolution adéquate, mais la sixième est très peu intense et nous ne l'avons trouvée que parce que nous la cherchions (elle existe néanmoins !). La bande  $\omega_{20}$  isotopique correspondant à  $0^{18}$  a été observée dans les cristaux obtenus par la méthode de Czochralski, mais nous n'avons pu mettre en évidence que les trois raies les plus intenses. Dans le cristal LOPEX où  $0 = 7 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-3}$ , nous n'avons observé que les trois raies les plus intenses de  $\omega_{20}$  ( $0^{16}$ ). La position des raies varie entre deux limites : les énergies les plus faibles sont obtenues avec le cristal LOPEX et les plus élevées avec le cristal 691 et les échantillons contraints (l'écart n'est cependant jamais supérieur à  $0,10 \text{ cm}^{-1}$ ). Les nombres d'ondes des raies sont donnés dans le tableau 12.

Lors des mesures des intensités, il faut que les deux échantillons d'épaisseurs différentes soient taillés dans le même cristal car les intensités peuvent varier du simple au double d'un cristal à l'autre et cette variation ne se retrouve pas intégralement à température ambiante<sup>53</sup>. La valeur du coefficient d'absorption de A pour Si 691, Si 700 et Si 702 est respectivement 40 -, 80 - et  $65 \text{ cm}^{-1}$ . La figure 13 montre l'absorption du

cristal 700. La largeur réelle de A est  $\approx 0,55 \text{ cm}^{-1}$  (0,068 meV) et les coefficients d'absorption corrigés pour l'influence des pieds des raies voisines pour B, C et D sont 8,5 - , 6,0 - et 0,5  $\text{cm}^{-1}$ . Le coefficient d'absorption apparent de E est inférieur de moitié à celui de D, mais le rapport des valeurs corrigées est voisin de l'unité. L'hypothèse de l'existence de la raie F (raie isotopique due à la vibration de  $\text{Si}_2^{30}\text{O}^{16}$ ) laissait prévoir un coefficient d'absorption relatif de  $10^{-3}$  par rapport à celui de A ; pour sa détection, le rapport signal/bruit a été amélioré par des enregistrements successifs.

Nous avons signalé que la raie A est élargie dissymétriquement vers les basses énergies<sup>52</sup> ; nous pensons que cet effet vient en partie de la présence<sup>81</sup> d'une raie de la vapeur d'eau ( $1135,80 \text{ cm}^{-1}$ ) et en partie d'un effet isotopique secondaire dont nous discuterons lors de l'étude de la largeur de raie.

La largeur des raies A, B et C est la même aux erreurs d'expérience près ( $\pm 0,10 \text{ cm}^{-1}$  pour A et C,  $\pm 0,20$  pour B). Nous avons constaté que le profil réel de la raie A est une forme de Lorentz et que la largeur diminue légèrement avec la concentration d'oxygène : pour une diminution de celle-ci d'un facteur 200, la largeur observée à résolution identique passe de 0,65 - à 0,60  $\text{cm}^{-1}$ .

La forme de la bande  $\omega_3$  est donnée dans la figure 14. Elle présente un élargissement et un épaulement vers les basses énergies. Le même écart sur la position du maximum se retrouve entre échantillons contraints et non contraints qu'avec les raies de  $\omega_{20}$  : pour les premiers, le maximum se trouve à  $1205,82 \text{ cm}^{-1}$  contre  $1205,70 \text{ cm}^{-1}$  pour les seconds. Nous avons effectué une décomposition graphique de la partie droite de la bande observée en admettant que la partie gauche est due à une seule raie ; on obtient deux pics à  $(1201,7 \pm 0,3)$  - et  $(1203,5 \pm 0,3) \text{ cm}^{-1}$ .

Le coefficient d'absorption du pic principal est  $0,7 \text{ cm}^{-1}$ , dans un rapport  $\approx 10^{-2}$  avec celui de A, tandis que la largeur totale observée est  $2,9 \text{ cm}^{-1}$  (la correction instrumentale est négligeable). Les coefficients d'absorption des pics de décomposition sont de l'ordre du dixième de celui du pic principal.

Nous avons aussi observé une bande de faible intensité, attribuée à un mode de vibration d'un groupement carbone-oxygène dans le silicium. Elle est résolue en deux raies dont les positions sont  $1103,88$  - et  $1105,00 \text{ cm}^{-1}$  ; la plus intense est la première : son coefficient d'absorption pour Si 702 est  $0,07 \text{ cm}^{-1}$  et sa largeur de l'ordre d'un nombre d'onde.

- Températures comprises entre 10 et 40°K -

Cette plage de température est caractérisée 1) par l'apparition successive des composantes  $\omega_{21}$  et  $\omega_{22}$  de  $\omega_2$  quand la température augmente 2) par l'élargissement thermique des raies de la composantes  $\omega_{20}$  et la diminution de son intensité 3) par l'apparition d'une bande de faible intensité à  $1216 \text{ cm}^{-1}$ .

La figure 15 montre l'aspect de la bande  $\omega_{21}$  à  $\sim 13^\circ\text{K}$  car pour des températures supérieures, la résolution est moins nette. Les raies sont notées A', B', C' par analogie avec celles de la composante  $\omega_{20}$  et leur position ( $\text{cm}^{-1}$ ) est donnée ci-dessous.

|    |         |           |
|----|---------|-----------|
| A' | 1128,28 | (1128,18) |
| B' | 1126,63 |           |
| C' | 1124,73 |           |

A la température indiquée, le rapport des largeurs des raies est  $\sim 2,5$ . A  $20^\circ\text{K}$ , la composante  $\omega_{22}$  apparaît ; elle comporte une seule raie à  $1121,72 \pm 0,10 \text{ cm}^{-1}$ . A  $23^\circ\text{K}$ , et pour l'échantillon 700, les coefficients

d'absorption des raies A et A' sont respectivement  $(20 \pm 3)$  - et  $(12,5 \pm 1)$   $\text{cm}^{-1}$  ; celui de la composante  $\omega_{22}$  est de  $2,3 \text{ cm}^{-1}$  ; les largeurs vraies de A, A' et  $\omega_{22}$  sont  $(0,85 \pm 0,20) \text{ cm}^{-1}$  ,  $(2,0 \pm 0,5) \text{ cm}^{-1}$  et  $(4,0 \pm 0,5) \text{ cm}^{-1}$ . A  $27^{\circ}\text{K}$ , les raies de la composante  $\omega_{21}$  cessent d'être discernables et à  $40^{\circ}\text{K}$ , on observe seulement trois pics correspondant à  $\omega_{20}$ ,  $\omega_{21}$  et  $\omega_{22}$ .

A  $23^{\circ}\text{K}$ , le coefficient d'absorption de la bande  $\omega_3$  n'est plus que de  $0,49 \text{ cm}^{-1}$ . La raie observée à  $1216 \text{ cm}^{-1}$  a un coefficient d'absorption de  $0,04 \text{ cm}^{-1}$ .

- Températures comprises entre  $53^{\circ}\text{K}$  et l'ambiante

Mise à part une diminution des coefficients d'absorption de  $\omega_{20}$ ,  $\omega_{21}$  et  $\omega_3$ , on n'observe pas de différence fondamentale entre les spectres pris à  $53^{\circ}\text{K}$  et ceux pris à  $80^{\circ}\text{K}$ . L'allure de la bande  $\omega_2$  à  $80^{\circ}\text{K}$  et au-dessus a déjà été décrite<sup>79</sup>. Les positions ( $\text{cm}^{-1}$ ) à  $80^{\circ}\text{K}$  sont données ci-dessous

|               |                    |
|---------------|--------------------|
| $\omega_{20}$ | $1135,80 \pm 0,10$ |
| $\omega_{21}$ | $1127,49 \pm 0,10$ |
| $\omega_{22}$ | $1121,4 \pm 0,3$   |

Entre 8 et  $80^{\circ}\text{K}$  la position de la composante  $\omega_{20}$  varie peu ( $0,5 \text{ cm}^{-1}$ ) ; celle de la composante  $\omega_{21}$  varie plus rapidement car elle dépend en partie de l'augmentation de l'intensité de  $\omega_{22}$ . On notera que si les coefficients d'absorption varient dans un rapport de 1 à  $3,5 \times 10^{-2}$  entre 8 et  $300^{\circ}\text{K}$ , l'intensité intégrée passe seulement de 1 à 0,85 dans ce même domaine. La bande  $\omega_3$  a aussi été observée à  $80^{\circ}\text{K}$  à  $(1205, 52 \pm 0,20) \text{ cm}^{-1}$  avec un coefficient d'absorption de  $0,025 \text{ cm}^{-1}$ .

- Alliages Silicium-Germanium -

L'absorption des alliages Si-Ge a été observée dans la région de 9 microns. De la température ambiante à 77°K, l'absorption n'est pas différente de celle du silicium pur contenant de l'oxygène. A 8°K, on perçoit une différence, mais les trois échantillons Si Ge 1, - 2 et - 5 présentent une absorption identique qui corrobore les résultats obtenus par la méthode des densités : le coefficient d'absorption de la composante  $\omega_{20}$  est plus faible et les raies plus larges que dans le silicium pur, sont décalées de 0,15 à 0,20  $\text{cm}^{-1}$  vers les basses énergies. Le spectre de Si Ge 2 (Fig. 16) présente un doublet à peine résolu (1128,3 - et 1129,8  $\text{cm}^{-1}$ ) à l'emplacement approximatif de  $\omega_{21}$  ainsi qu'une raie (1118,5  $\text{cm}^{-1}$ ) à une énergie légèrement inférieure à celle de  $\omega_{23}$ . La bande  $\omega_3$  est décalée de 0,15  $\text{cm}^{-1}$  vers les hautes énergies par rapport à sa position dans le silicium et le coefficient d'absorption est de 0,3  $\text{cm}^{-1}$ . Les trois échantillons étudiés absorbant à 1103,23  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui implique la présence de carbone lié à l'oxygène.

c)- Discussion

1/- Tentative d'explication des résultats expérimentaux.

- Silicium pur -

La bande sur laquelle on possède le plus de renseignements est  $\omega_2$ . Il est à peu près certain que le moment dipolaire de la vibration associée est parallèle à l'axe (111), ce qui montre que  $\omega_2$  est la vibration antisymétrique  $\omega_a$  (symétrie  $B_1$ ) du groupement Si O Si. Cette attribution semble confirmée par notre étude. En effet, le silicium possède trois isotopes stables  $\text{Si}^{28}$ ,  $\text{Si}^{29}$  et  $\text{Si}^{30}$  dont les abondances respectives (%) sont 92,2 , 4,7 et 3,1 et la relation de Teller-Redlich permet de calculer les déplacements isotopiques de la vibration antisymétrique  $\omega_a$  de la molécule

dans l'approximation harmonique :

$$\omega_a / \omega_a^{(i)} = \left( \frac{m_y^{(i)}}{m_y} \right) \frac{\frac{m_x}{x} + 2 \frac{m_y}{y} \sin^2 \alpha}{\frac{m_x}{x} + 2 \frac{m_y^{(i)}}{y} \sin^2 \alpha} \quad 1/2$$

Nous avons déjà utilisé ce modèle pour calculer le déplacement dû à l'oxygène isotopique. La raie A étant la plus intense, nous l'avons attribué à  $\text{Si}_2^{28}\text{O}$  (nous ne précisons l'isotope de l'oxygène que pour  $\text{O}^{17}$  ou  $\text{O}^{18}$ ). Les positions des raies dues à  $\text{Si}_2^{29}\text{O}$  et à  $\text{Si}_2^{30}\text{O}$  dépendent de l'angle  $\alpha$  choisi. Le calcul<sup>83</sup> des positions de  $\omega_a$  pour  $\text{Si}_2^{M_1}\text{O Si}_2^{M_2}$ ,  $M_1 \neq M_2$  nécessite la connaissance des énergies des vibrations symétriques de  $\text{Si}_2^{M_1}\text{O}$  et  $\text{Si}_2^{M_2}\text{O}$ ; nous préférons faire le minimum d'hypothèses et prendre la valeur :

$$\omega_a (\text{Si}_2^{M_1}\text{O Si}_2^{M_2}) = \frac{1}{2} (\omega_a (\text{Si}_2^{M_1}\text{O}) + \omega_a (\text{Si}_2^{M_2}\text{O})) ;$$

cette relation étant d'autant mieux vérifiée que  $2|M_1 - M_2|/(M_1 + M_2)$  est plus faible. Nous donnons ci-dessous les valeurs calculées ( $\text{cm}^{-1}$ ) pour quatre valeurs différentes de l'angle au sommet  $2\alpha$  et pour  $\omega_a (\text{Si}_2^{28}\text{O}) = 1136,35 \text{ cm}^{-1}$  ainsi que les intensités relatives normalisées à l'unité pour  $\omega_a (\text{Si}_2^{28}\text{O})$ .

| $\alpha$                                        | $60^\circ$ | $65^\circ$ | $70^\circ$ | $80^\circ$ | Intensités<br>relatives |
|-------------------------------------------------|------------|------------|------------|------------|-------------------------|
| $\omega_a (\text{Si}_2^{29}\text{O})$           | 1130,94    | 1131,21    | 1131,50    | 1131,93    | 0,0026                  |
| $\omega_a (\text{Si}_2^{30}\text{O})$           | 1125,85    | 1126,49    | 1127,02    | 1127,87    | 0,0011                  |
| $\omega_a (\text{Si}_2^{28}\text{O Si}_2^{29})$ | 1133,64    | 1133,73    | 1133,92    | 1134,19    | 0,102                   |
| $\omega_a (\text{Si}_2^{28}\text{O Si}_2^{30})$ | 1131,10    | 1131,45    | 1131,68    | 1132,11    | 0,067                   |
| $\omega_a (\text{Si}_2^{29}\text{O Si}_2^{30})$ | 1128,30    | 1128,85    | 1129,26    | 1129,95    | 0,0034                  |

Pour  $\alpha = 60^\circ$ , les valeurs calculées dans la référence 52 sont légèrement différentes car nous y avons pris  $\omega_a(\text{Si}_2^{28}\text{O}) = 1136,43 \text{ cm}^{-1}$ . Nous comparons ci-dessous les énergies des raies de la composante  $\omega_{20}$  observées dans Si 700 avec celles des vibrations dont les intensités relatives sont comparables. Au-delà de la raie D, la comparaison des intensités est difficile, mais la comparaison des énergies reste possible.

| Raie | $\omega_a$ de :                  | position observée | position calculée ( $\alpha = 65^\circ$ ) | Coefficient d'absorption réduit | Intensité relative calculée |
|------|----------------------------------|-------------------|-------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| A    | $\text{Si}_2^{28}\text{O}$       | 1136,32           | -                                         | 1                               | 1                           |
| B    | $\text{Si}^{28}\text{O Si}^{29}$ | 1134,44           | 1133,88                                   | 0,106                           | 0,102                       |
| C    | $\text{Si}^{28}\text{O Si}^{30}$ | 1132,66           | 1131,44                                   | 0,075                           | 0,067                       |
| D    | $\text{Si}_2^{29}\text{O}$       | 1130,78           | 1131,28                                   | 0,0062                          | 0,0026                      |
| E    | $\text{Si}^{29}\text{O Si}^{30}$ | 1129,09           | 1128,96                                   |                                 |                             |
| F    | $\text{Si}_2^{30}\text{O}$       | 1126,4            | 1126,5                                    |                                 |                             |

La comparaison des valeurs observées et calculées appelle quelques réserves. Tout d'abord, les relations de Teller-Redlich ne sont valables que pour les fréquences d'ordre zéro tandis que nous avons utilisé les fréquences observées, ensuite, le modèle choisi est très simplifié car on néglige l'interaction entre la "molécule"  $\text{Si}_2\text{O}$  et le reste du cristal et des limitations apparaissent lorsqu'on veut déterminer l'angle  $\alpha$  à partir des relations de Teller Redlich en utilisant le rapport

$\omega_a(\text{Si}_2^{28}\text{O}^{16})/\omega_a(\text{Si}_2^{28}\text{O}^{18})$  : on obtient une valeur imaginaire. La corrélation entre les raies de la composante  $\omega_{20}$  et les vibrations isotopiques  $\omega_a$  nous paraissent cependant suffisantes pour affirmer que ces raies sont dues aux vibrations antisymétriques du groupement  $\text{Si}_2\text{O}$ . Les trois raies A', B' et C' de la composante  $\omega_{21}$  nous paraissent avoir la même origine (les intervalles A-A', B-B' et C-C' sont identiques aux erreurs d'expérience près), de même que les trois composantes de  $\omega_3$ . D'après les attributions des raies A, B, C, etc..., nous estimons réaliste de prendre  $2\alpha = 130^\circ$ .

La "molécule"  $\text{Si}_2\text{O}$  possède deux modes de vibration de symétrie  $A_1$  (symétriques). L'un de ces modes correspond à la vibration  $\omega_1$  à  $518\text{ cm}^{-1}$  et l'énergie du mode de déformation angulaire (bending mode) est inférieure à  $200\text{ cm}^{-1}$  (cette dernière valeur est une estimation établie par analogie avec les organosiloxanes<sup>84</sup>). Nous pensons que la valeur assez élevée de  $2\alpha$  fait que lors de cette dernière vibration, l'atome d'oxygène peut passer d'une position d'équilibre à la position symétrique par rapport à l'axe (111) car son mouvement favorise ce passage. Cette hypothèse n'est pas absurde et elle a été invoquée pour expliquer certains changements de phase dans les organosiloxanes<sup>85</sup>.

D'autre part, nous avons vu plus haut que l'effet de la rotation gênée de l'oxygène autour de l'axe (111) (symétrie  $B_2$ ) est le passage par effet tunnel de l'atome d'oxygène d'une position d'équilibre à une position adjacente<sup>†</sup>. La barrière qui s'oppose à la rotation est d'environ  $200\text{ cm}^{-1}$ , de telle sorte que la levée de dégénérescence du niveau fondamental est inférieure de plusieurs ordres de grandeur à celle nécessaire pour expliquer la dépendance de la température de  $\omega_{20}$ ,  $\omega_{21}$  et  $\omega_{22}$ . Il faut signaler une troisième possibilité qui est le passage d'un minimum à un minimum non adjacent.

<sup>†</sup> En fait, le potentiel en  $\cos 6\theta$  ne fait intervenir que les six atomes voisins immédiats du groupement. La prise en considération des 12 atomes voisins introduit un potentiel beaucoup plus faible en  $\cos 12\theta$ .

Pour l'atome d'oxygène dans un site donné, on peut donc considérer trois possibilités de réorientation :

- 1)- Dans un minimum adjacent (potentiel  $V_{12}$ )
- 2)- Dans un minimum non adjacent (potentiel  $V_{13}$ )
- 3)- Dans le minimum symétrique par rapport à (111) (potentiel  $V_{14}$ )

Les probabilités de passage ne dépendent que de la hauteur de la barrière de potentiel qui sépare ces différents minimums. Il résulte de l'existence de ces barrières de potentiel trois positions d'équilibre de l'atome d'oxygène. Si l'on connaissait la forme et la valeur de ces potentiels, le problème serait en principe résolu. Des valeurs très proches des potentiels permettent d'expliquer l'apparition avec la température des bandes  $\omega_{21}$  et  $\omega_{22}$  par le peuplement de niveaux dont les distances de l'état le plus profond sont de l'ordre de  $\omega_{20} - \omega_{21}$  et de  $\omega_{20} - \omega_{22}$ , c'est-à-dire 8,1 et 14,7  $\text{cm}^{-1}$ . Cette hypothèse implique pour  $V_{14}$  une valeur inférieure à ou de l'ordre de 200  $\text{cm}^{-1}$  qui n'est possible que si le déplacement de l'atome d'oxygène au cours de la vibration de déformation angulaire est particulièrement important. Si  $V_{14} > V_{13} > V_{12}$ , l'existence de niveaux si proches est plus difficile à expliquer et l'on peut tenter d'attribuer les différentes positions d'équilibre aux contraintes subies par le cristal à cause de la présence d'oxygène<sup>86</sup>, mais cette explication ne paraît guère convaincante car on devrait observer des largeurs de raie plus importantes.

Nous avons constaté que sous l'action d'une contrainte uniaxiale perpendiculaire à l'un des axes (111), l'intensité de  $\omega_{21}$  et de  $\omega_{22}$  augmente. Nous pensons que cette augmentation est due

- 1) A la température plus élevée de l'échantillon dans le montage produisant la contrainte
- 2) Au blocage partiel à l'oxygène dans un minimum donné. Cette expérience n'est pas concluante car la contrainte n'est perpendiculaire qu'à un seul des quatre axes (111) dont on suppose la population en oxygène équivalente.

L'intensité de la bande  $\omega_3$  nous fait penser qu'elle est effectivement une bande de combinaison de  $\omega_a$  avec une vibration qui peut être la vibration de torsion  $\omega_t$  ou la vibration de déformation angulaire  $\omega_b$ , dont les symétries respectives sont  $B_2$  et  $A_1$  ; or  $B_1 \times B_2 = A_2$  et  $B_1 \times A_1 = B_1$ , ce qui montre qu'en première approximation la combinaison fait intervenir  $\omega_b$ . De l'intervalle  $\omega_3 - \omega_{20}$ , on déduit  $\omega_b = 70 \text{ cm}^{-1}$ , valeur à comparer avec  $\omega_b = 82 \text{ cm}^{-1}$  pour l'hexaméthylidisiloxane solide<sup>85</sup>. Cependant, nous ne pouvons pas rejeter la possibilité que  $\omega_3$  soit la bande de combinaison  $\omega_a + \omega_t$  à partir des seules règles de sélection : en effet, au cours de la vibration de torsion, l'interaction de l'atome d'oxygène avec l'atome de silicium dont il est le proche parmi les six atomes voisins immédiats du groupement fait que cette vibration peut se décomposer en une vibration de symétrie  $B_2$  et une vibration de symétrie  $B_1$ , qui peut se coupler avec  $\omega_a$ , également de symétrie  $B_1$ . Mais la valeur  $\omega_t = 70 \text{ cm}^{-1}$  correspond à une valeur très faible de la barrière de potentiel ( $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ ) qui nécessite un angle  $2\alpha \approx 150^\circ$  ; la levée de dégénérescence de l'état fondamental est alors de l'ordre du nombre d'onde et elle cadre assez mal avec la structure de la bande  $\omega_2$ . C'est pourquoi nous attribuons  $\omega_3$  à  $\omega_a + \omega_b$ .

Dans le germanium, la vibration antisymétrique de  $\text{Ge}_2\text{O}$  est également très localisée<sup>47</sup> :  $863 \text{ cm}^{-1}$  à  $5^\circ\text{K}$  ; en effet, la même vibration dans  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{-Ge-O-Ge-(C}_6\text{H}_5)_3$  est située<sup>88</sup> à  $855 \text{ cm}^{-1}$ . L'effet isotopique dû à l'oxygène<sup>89</sup> permet de déterminer une valeur réelle de  $\alpha$  ( $2\alpha = 151^\circ 30'$ ) alors que pour le silicium, la valeur obtenue est imaginaire. L'absence de la structure fine A, B, C, etc... de la bande  $\omega_2$  à basse température a été expliquée<sup>52</sup> par l'existence dans un intervalle étroit ( $5 \text{ cm}^{-1}$ ) de 15 raies dues aux cinq isotopes  $\text{Ge}^{70,72,73,74,76}$  dont les abondances respectives sont 20,52 -, 27,43 -, 7,76 -, 36,54 - et 7,76 %. KAISER observe à une température non précisée une bande située à  $1260 \text{ cm}^{-1}$  que l'on pourrait attribuer à  $\omega_a + \omega_b$  par analogie avec le silicium, mais la valeur de  $\omega_b$  ainsi obtenue

est très élevée ( $397 \text{ cm}^{-1}$ ) et il est beaucoup plus probable que cette vibration est la combinaison de  $\omega_a + \omega_s$ . En effet, la valeur prévue pour  $\omega_s$  est  $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$ .

- Alliages Silicium-Germanium -

Dans les alliages silicium-germanium utilisés, on trouve un atome de germanium pour 170 atomes de silicium. On voit donc qu'un groupement  $\text{Si}_2\text{O}$  sur vingt aura un atome de germanium parmi ses six voisins immédiats (on n'obtient jamais le groupement  $\text{Si-O-Ge}$  quelle que soit la concentration de germanium). La probabilité pour qu'un groupement  $\text{Si}_2\text{O}$  ait deux atomes de germanium parmi ses six voisins immédiats conduit à une absorption négligeable. Nous pouvons ainsi considérer le spectre de vibration de l'oxygène dans les alliages  $\text{Si-Ge}$  comme une superposition des spectres de  $\text{Si}_3(\text{Si}_2\text{O})\text{Si}_3$  et de  $\text{Si}_3(\text{Si}_2\text{O})\text{Si}_2\text{Ge}$ .

Le spectre de transmission de  $\text{Si-Ge}$  2 est donné dans la figure 16 au voisinage de  $1130 \text{ cm}^{-1}$ .

Les bandes observées à  $1129,8$  - et  $1118,5 \text{ cm}^{-1}$  correspondent à celles à situées à  $1136,1$  - et  $1128,3 \text{ cm}^{-1}$  ( $\omega_{20}$  et  $\omega_{21}$  de  $\text{Si}_3(\text{Si}_2\text{O})\text{Si}_3$ ). Nous les attribuons à  $\omega_{20}$  et  $\omega_{21}$  de  $\text{Si}_3(\text{Si}_2\text{O})\text{Si}_2\text{Ge}$ . Si notre attribution est correcte, on voit que l'on observe  $\omega_{21}$  de  $\text{Si}_3(\text{Si}_2\text{O})\text{Si}_3$ , ce qui n'est généralement pas le cas dans le silicium pur à  $8^\circ\text{K}$  et nous attribuons cette apparition liée aux contraintes introduites dans le cristal par les atomes de germanium. Le déplacement de  $\omega_a(\text{Si}_2\text{O})$  lorsque change l'entourage montre que l'interaction entre le groupement et le reste du cristal n'est pas négligeable et que tout calcul des constantes d'anharmonicité. Il est logique que ces constantes augmentent lorsque le germanium est présent et la fréquence observée dans ce cas est bien inférieure à celle observée pour le silicium pur. Un résultat intéressant est que le déplacement de la composante  $\omega_{21}$  est plus sensible que celui de  $\omega_{20}$  à la nature des six voisins immédiats ( $-9,8 \text{ cm}^{-1}$  contre  $-6,3 \text{ cm}^{-1}$ ).

Dans  $\text{Si}_3(\text{Si}_2\text{O})\text{Si}_2\text{Ge}$ , un terme positif en  $\cos \theta$  vient s'ajouter à celui en  $\cos 6 \theta$  (le volume un peu plus important de l'atome de germanium fait que la barrière de potentiel faisant intervenir cet atome est plus grande). Sur des données qualitatives, nous pensons que l'effet tunnel à travers l'axe (111) est moins sensible que les autres à la substitution d'un atome de germanium à un atome de silicium, de telle sorte que nous attribuons  $\omega_{20}$  à l'état fondamental de cette vibration ; cette attribution expliquerait en particulier le couplage entre  $\omega_{20}$  et  $\omega_b$ , tandis que celui entre  $\omega_{21}$  et  $\omega_3$  est beaucoup moins net.

Nous n'avons présenté ici que les conclusions tirées des premières mesures sur les alliages Si-Ge certaines observations, notamment celle de l'équivalent de  $\omega_3$ , qui nécessite un échantillon très épais et celle de  $\omega_2$  à 23°K n'ont pas été faites.

## 2/- Largeur des raies vibrationnelles de $\text{Si}_2\text{O}$ dans le silicium.

La discussion de la largeur des raies de l'oxygène dans le silicium est compliquée par l'existence de plusieurs possibilités d'effet tunnel, qui produit une levée de dégénérescence de l'état fondamental. L'amplitude de cette levée de dégénérescence est très sensible à la valeur du potentiel puisqu'elle varie de trois ordres de grandeur quand la hauteur de la barrière varie d'un facteur quatre<sup>46</sup>. Dans ces conditions, on peut tenter d'utiliser les largeurs de  $\omega_{20}$ ,  $\omega_{21}$  et  $\omega_{22}$  pour déterminer les hauteurs relatives des potentiels associés à ces composantes : on aboutit à la conclusion évidente que les potentiels décroissent dans l'ordre indiqué, mais sont du même ordre de grandeur, ce qui n'est pas en contradiction avec l'apparition successive des composantes  $\omega_{21}$  et  $\omega_{22}$  quand la température augmente.

Nous avons défini plus haut les modes localisés. La différence essentielle entre ces modes et les vibrations de l'oxygène dans le silicium est que les premiers sont des modes perturbés du cristal parfait, dont l'in-

teraction avec les modes collectifs permet la désexcitation (c'est en premier lieu la durée de vie liée à ce type de désexcitation qui détermine la largeur des raies des modes localisés), tandis que les seconds correspondent à des fréquences propres en interaction faible avec le réseau. Pour les modes localisés dont l'énergie est supérieure à  $2\omega_{\max}$  la désexcitation<sup>90</sup> doit se faire par l'intermédiaire d'au moins trois phonons, ce qui produit une contribution à la largeur de raie proportionnelle à  $T^2$ , alors qu'une désexcitation par l'intermédiaire de deux phonons produit une contribution dont la dépendance de la température est intermédiaire entre  $T$  et  $T^2$ .

L'élargissement des composantes avec la température est, indépendant de l'effet tunnel (nous excluons tout effet de population). Entre 8 et 80°K, on peut mesurer la variation de la largeur de  $\omega_{20}$  avec la température (Fig. 17) mais entre 8 et 23°K, la contribution de la largeur résiduelle est trop importante pour tenter de vérifier une loi de la forme  $T^n$  (si nous négligeons l'élargissement de  $\omega_{20}$  par effet tunnel). La contribution de la désexcitation à deux phonons à la largeur relative  $\Delta\omega/\omega$  serait de  $10^{-3}$  pour le modèle utilisé et inférieure à cette valeur pour la désexcitation à trois phonons (la largeur du mode localisé à  $506\text{ cm}^{-1}$ , dû à  $H^-$  dans KCl est limité par une désexcitation à trois phonons<sup>91</sup> : à 8°K, la largeur relative de ce mode est  $\approx 10^{-4}$ ) ; or la largeur relative de la raie A à 8°K est  $5 \times 10^{-4}$ . Nous pensons que cette raie ayant une énergie supérieure de peu à  $2\omega_{\max}$ , la désexcitation est une compétition entre les processus à deux et à trois phonons qui peuvent expliquer une largeur intermédiaire. D'autre part, l'effet isotopique du silicium doit produire un élargissement inhomogène de  $\omega_{20}$  vers les basses énergies : en effet, les vibrations de l'oxygène dans le silicium sont localisées, mais l'étude des alliages Si-Ge nous a montré que la substitution d'un atome de germanium à un des six atomes voisins du groupement provoque un déplacement de  $\omega_{20}$  de  $-6,3\text{ cm}^{-1}$ . On peut donc penser qu'à la présence des isotopes  $Si^{29}$  et  $Si^{30}$  correspondront deux raies  $\omega_{20}$  dues à  $Si_3^{28}(Si_2^{28}O)Si_2^{28}Si^{29}$

et à  $\text{Si}_3^{28}(\text{Si}_3^{28}\text{O})\text{Si}_2^{28}\text{Si}^{30}$ , décalées de 0,12 - et 0,24  $\text{cm}^{-1}$  par rapport à celle due à  $\text{Si}_3^{28}(\text{Si}_2^{28}\text{O})\text{Si}_3^{28}$  et dont les intensités seraient le tiers et le cinquième de cette dernière. Ce deuxième effet isotopique du silicium serait en partie responsable de l'élargissement dissymétrique de la raie A de  $\omega_{20}$ , signalée plus haut.

### 3/- Résumé de la discussion.

En résumé, les résultats expérimentaux obtenus sur les vibrations de l'oxygène dans le silicium ont pu être expliqués :

1)- Pour la position des raies à 8°K, par l'effet isotopique du silicium du groupement  $\text{Si}_2\text{O}$ , en utilisant un modèle moléculaire en interaction faible avec le cristal. Il est illusoire de chercher à obtenir une coïncidence parfaite entre les valeurs calculées et les valeurs observées à partir de ce modèle ; le meilleur accord est toutefois obtenu en choisissant un angle Si-O-Si d'environ 130°. On remarque qu'aussi simple qu'il soit, ce modèle est cependant capable d'expliquer l'absence de l'effet isotopique du germanium dans le groupement  $\text{Ge}_2\text{O}$ .

2)- Pour la variation de l'intensité des composantes de  $\omega_2$  avec la température, par les possibilités de réorientation de l'oxygène dans le silicium : en effet, une valeur élevée de  $2\alpha$  favorise des réorientations à travers des barrières d'énergies comparables et le peuplement thermique des différents niveaux fondamentaux peut expliquer la dépendance de la température. Cette hypothèse est assez différente de celle de HROSTOWSKI et al., qui n'envisa-geaient que la réorientation dans la plan (111) et supposaient que c'était un peuplement thermique des niveaux dont la dégénérescence était levée par l'effet tunnel qui était responsable de la structure observée. Cette hypothèse doit cependant être confirmée par des études dans l'infrarouge lointain

où l'on peut observer directement les diverses transitions dues aux effets tunnels. Nous avons effectué des mesures de diffusion Raman en utilisant e un laser YAG (grenat d'aluminium-yttrium ) émettant à  $9391,43 \text{ cm}^{-1}$ , mais pour des raisons techniques elles ont été négatives.

3)- Pour la largeur dissymétrique de certaines transitions, par un effet isotopique secondaire qui a été mis en évidence à partir des mesures sur les alliages Si-Ge.

### CONCLUSION

Au terme de cette étude, nous pouvons faire un certain nombre de constatations. Tout d'abord, nous avons mis en évidence deux nouvelles transitions du spectre du phosphore dans le silicium. La transition  $5p_0$  et une nouvelle transition à 41,76 meV, qui pourrait être la raie satellite à un phonon de la transition  $2p_{\pm}$ . Nous ne pensons pas que les nouvelles raies soient dues aux levées de dégénérescence résultant de contraintes inhomogènes car les spectres sont reproductibles, les raies sont fines et exemptes de polarisation. Par ailleurs, nous ne connaissons pas, à ces énergies, de transitions imputables à d'autres atomes étrangers.

Les transitions d'un état commun vers des états différents ont des largeurs différentes, ce qui confirme la validité de la théorie de l'interaction électron-phonon utilisée, qui rend qualitativement compte de l'expérience. Ces largeurs peuvent cependant varier d'un ordre de grandeur et la raie la plus fine observée jusqu'à présent correspond à la transition  $3p_{\pm}$  du phosphore. Sa largeur, inférieure ou égale à 0,01 meV ( $0,13 \text{ cm}^{-1}$ ) à  $8^{\circ}\text{K}$  nécessite des mesures à plus haute résolution pour être déterminée avec précision. L'effet de concentration intervient pour les transitions  $2p_0$  et  $2p_{\pm}$ , mais sa contribution est variable selon les transitions et celles dont les états finals ont l'énergie la plus faible ne sont pas nécessairement les plus élargies. Nous avons, au cours de notre travail, négligé l'élargissement des transitions électroniques par interaction résonnante avec les phonons<sup>91</sup>. Ce type d'interaction est important pour certaines transitions<sup>92</sup> dont l'énergie est proche de celle d'un phonon de symétrie appropriée. Dans le cas des centres donneurs dans le silicium, il s'agit d'un phonon  $\Sigma$  (Voir l'appendice I) dont le moment est  $q \approx 0,55 q_K$  (K). L'interaction la plus importante aura lieu pour les phonons TO ( $\hbar\omega \approx 58 \text{ meV}$ ) car ce sont eux qui ont la plus grande densité d'état.

Les raies du phosphore observées dans les alliages silicium-germanium à basse teneur en germanium (0,6 at %) sont très élargies, mais leur position ne varie pas par rapport à celle observée dans le silicium pur. Pour cette concentration de germanium, nous ne pensons pas que la modification des potentiels de déformation ait une grosse influence sur l'interaction électron-phonon. L'élargissement est dû sans doute à l'effet de concentration du phosphore et aux contraintes locales introduites par les atomes de germanium.

L'action du champ magnétique sur la transition  $2p_{\pm}$  pour  $B \parallel (111)$  la dédouble sans le polariser et l'écart entre les composantes permet de calculer une valeur de la masse effective transverse des électrons de conduction en bon accord avec celle obtenue par résonance cyclotron. L'effet Zeeman quadratique calculé au premier ordre dans l'approximation de la masse effective isotrope rend compte des résultats expérimentaux en l'absence d'interaction entre niveaux (sous-niveau  $2p_{\pm}$ ) mais pour le sous-niveau  $2p_{+}$  et les transitions d'énergie supérieure, il faut inclure une correction du deuxième ordre. L'une des caractéristiques de l'effet Zeeman quadratique des niveaux  $p_0$ , qui est que l'effet calculé est très supérieur à celui observé, doit également être attribué à une correction du deuxième ordre. Nous avons cependant pu montrer à l'aide de l'effet Zeeman qu'une raie, observée à 42,29 meV sans champ est due à la superposition des transitions  $4p_0$  du phosphore et  $2p_0$  de l'arsenic.

Nous avons montré qu'au-dessous de  $10^{\circ}\text{K}$ , la structure fine de la transition vibrationnelle de l'oxygène dans le silicium peut être interprétée comme un effet isotopique du silicium. Cet effet rend également compte de la structure d'autres transitions observées à température plus élevée. A  $25^{\circ}\text{K}$ , la bande la plus intense présente trois composantes ayant chacune leur structure fine, résolue ou non ; leur origine nous paraît résider dans

l'existence de trois barrières de potentiel associées aux trois possibilités de réorientation de l'oxygène dans le cristal. Nous attribuons la bande de plus haute énergie à la combinaison des vibrations antisymétrique et de déformation angulaire de  $\text{Si}_2\text{O}$ . Ces interprétations des résultats expérimentaux laissent prévoir que l'angle Si-O-Si est voisin de  $130^\circ$  et que les barrières de potentiel ont des énergies inférieures à  $500 \text{ cm}^{-1}$ .

Le spectre vibrationnel de l'oxygène dans les alliages silicium-germanium a montré que la présence d'un atome de germanium parmi les six voisins immédiats du groupement déplaçait vers les basses énergies la position de la vibration antisymétrique. Ce déplacement est attribué à la modification des constantes de force anharmoniques et des barrières de potentiel. A partir des données expérimentales, on peut, moyennant une hypothèse simple, prévoir le déplacement produit par un atome de masse quelconque. Cette possibilité, appliquée aux isotopes du silicium, rend compte de l'élargissement inhomogène de la transition observée à  $1136,4 \text{ cm}^{-1}$ . D'autres vérifications sont plus malaisées, en effet, le carbone se combine préférentiellement à l'oxygène et les impuretés III et V produisent des porteurs libres aux concentrations nécessaires pour observer un déplacement. Si l'on peut doper le silicium à l'étain à des concentrations  $\approx 1,5 \times 10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$ , on doit pouvoir observer un déplacement supérieur à celui observé pour le germanium et vérifier si la loi de variation est une simple proportionnalité. La même observation doit pouvoir être faite avec la vibration  $\omega_a$  de l'oxygène dans le germanium allié à l'étain ou au plomb.

La comparaison des largeurs des raies vibrationnelles permet de confirmer certaines attributions telles celle de la raie  $\omega_3$ , attribuée à la combinaison  $\omega_a + \omega_b$ ; cette raie a en effet une largeur supérieure à  $\omega_a$ . A  $25^\circ\text{K}$ , la largeur des raies croît de  $\omega_{20}$  à  $\omega_{22}$ : si elle est due à une levée de dégénérescence par effet tunnel, cela signifie que les potentiels décroissent dans le même sens, ce qui semble contredit par la variation de

l'intensité des raies avec la température. Nous pensons que cette croissance est peut être due à des déformations de la vibration de torsion qui font qu'elle possède une composante hors du plan  $lll$ . La largeur résiduelle des raies résulte de la désexcitation par un processus mixte à deux et trois phonons.

Le problème auquel nous nous sommes heurtés pour interpréter les largeurs de raies est qu'elles sont la somme (au sens général du mot) de contributions qu'il est parfois difficile d'apprécier individuellement. Nous avons donc été amenés à émettre un certain nombre d'hypothèses et d'envisager dans certains cas des expériences qui permettraient de calculer chaque contribution : celle, par exemple de l'interaction électron-phonon pour les transitions électroniques ; une fois connue avec précision, elle peut permettre de localiser des états non détectables optiquement. De même les largeurs étant le fait des états excités, elles doivent, pour des conditions expérimentales identiques, être indépendantes de l'impureté. Tout écart peut donc indiquer une déviation du deuxième ordre de la théorie de la masse effective.

L'intérêt de raies fines en spectroscopie d'absorption n'est pas non plus négligeable ; si elles sont associées à des forces d'oscillateur importantes, elles permettent de détecter l'impureté responsable à des concentrations très faibles, parfois inférieures aux limites des méthodes radiochimiques. Nous ne pensons pas avoir obtenu, pour plusieurs raisons, les raies électroniques les plus fines et l'on peut raisonnablement penser que dans des cristaux peu dopés et peu compensés, la largeur de certaines transitions sont inférieures à  $10^{-2}$  meV. Par contre, nous pensons que la largeur de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$  pour la composante  $\omega_{20}$  de  $\text{Si}_2\text{O}$  est une limite inhérente au mode de désexcitation de la vibration dans ce cas précis.

# APPENDICE 1

Le groupe ponctuel de plus grande symétrie associé au réseau cubique à faces centrées est le groupe  $O_h$ . Le réseau de Bravais du diamant est un réseau cubique à faces centrées (période  $a$ ) ; le réseau cristallin du diamant s'obtient en associant à chaque site  $\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$  du réseau de Bravais un motif de deux atomes identiques de coordonnées  $\begin{pmatrix} x-a/8 \\ y-a/8 \\ z-a/8 \end{pmatrix}$  et  $\begin{pmatrix} x+a/8 \\ y+a/8 \\ z+a/8 \end{pmatrix}$ .

L'inversion conserve la symétrie et il en résulte que le groupe ponctuel du diamant est  $O_h$ . La structure de la blende diffère de celle du diamant en ce que les deux atomes du motif sont différents : la symétrie n'est plus conservée par inversion et le groupe ponctuel de la blende est  $T_d$ . Les groupes spatiaux sont séparables en deux catégories : 1) ceux dont les éléments sont produits d'un élément du groupe ponctuel par un élément du groupe de translation ; c'est le cas du groupe spatial  $T_d^2$  de la blende, produit du groupe  $T_d$  par le groupe des translations du réseau cubique à face centrée ; 2) ceux qui incluent des éléments produits d'un élément du groupe ponctuel par une translation n'appartenant pas au groupe de symétrie des translations : ainsi, le groupe spatial du diamant est  $O_h$  et les opérations de  $O_h$  associées à  $\{T_d\} \times E$  font intervenir les translations primitives du réseau c.f.c., mais celles associées à  $\{T_d\} \times I$  font intervenir des translations non primitives.

Lorsqu'on passe du réseau cristallin à son réseau réciproque, la symétrie du groupe ponctuel est conservée, donc, la zone de Brillouin (Z.B.) possède la symétrie du groupe ponctuel du cristal. Pour l'étude de certaines propriétés physiques, il est important de connaître la symétrie des points particuliers de la Z.B. La définition de certains de ces points ainsi que leur symétrie sont données ci-après pour le réseau cubique à face centrée.

| Notation de<br>B.S.W.* | Intersection de la surface<br>de la Z.B. avec l'axe | Groupe de symétrie |
|------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------|
|                        | Centre de la Z.B.                                   | $O_h$ $T_d$        |
| X                      | (100)                                               | $D_{4h}$ $D_{2d}$  |
| L                      | (111)                                               | $D_{3d}$ $C_{3v}$  |
| K(S)                   | (110)                                               | $C_{2v}$ $C_s$     |
| W                      | (210)                                               | $D_{2d}$ $S_4$     |
|                        | Point intérieur à la Z.B.<br>de l'axe               |                    |
| $\Delta$               | (100)                                               | $C_{4v}$ $C_{2v}$  |
| $\Lambda$              | (111)                                               | $C_{3v}$ $C_{3v}$  |
| $\Sigma$               | (110)                                               | $C_{2v}$ $C_s$     |

---

\* Référence 5.

## APPENDICE II

### POTENTIELS DE DEFORMATION.

On considère un repère dont les vecteurs de base dans un cristal non déformé sont  $\{a_i\}$ ,  $a_i \cdot a_j = \delta_{ij}$ . La déformation de la cellule unité ainsi formée est définie par un tenseur symétrique de déformation  $e$ , de rang 2, lié aux vecteurs de base déformés par la relation  $\delta a_i = a'_i - a_i = e_{ij} a_j$ . Le déplacement  $\rho$  d'une particule repérée initialement par  $r = x_i a_i$  sous l'action de la déformation est :  $\rho = r' - r = x_i \delta a_i = u_j a_j$ .

Le tenseur de déformation  $e$  est de la forme

$$e = \begin{pmatrix} e_{11} & \frac{1}{2} e_{12} \\ \frac{1}{2} e_{12} & e_{22} \\ \frac{1}{2} e_{12} & \frac{1}{2} e_{23} \end{pmatrix}.$$

On voit que  $e_{ii} = \partial u_i / \partial x_i$  et que  $e_{ij} = \partial u_i / \partial x_j + \partial u_j / \partial x_i$ .

Le tenseur de contrainte  $R$  possède six composantes indépendantes  $X_{x_i}^i$  et  $X_{x_j}^j$ . La proportionnalité entre la contrainte et la déformation s'exprime par la relation

$$(e_{ij}) = S (X_{x_j}^j)$$

Les éléments de  $S$  sont les constantes d'élasticité (en anglais : compliance coefficients, elastic constants).  $S^{-1} = C$  dont les éléments sont les constantes de rigidité ou les modules d'élasticité (en anglais : elastic (stiffness) constants, elastic moduli).  $S$  et  $C$  sont des tenseurs symétriques. Dans le cas des cristaux à symétrie cubique, le nombre de composantes indépendantes est ramené à trois ; les modules d'élasticité s'écrivent  $C_{11}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{12}$ .

Dans ce qui précède, nous avons négligé les termes anharmoniques dont la prise en considération introduit les constantes élastiques du troisième ordre.

La variation de l'énergie électronique avec une déformation représentée par le tenseur  $\epsilon_{ij}$  peut être mise sous la forme :  $\delta E = e_{ij} \partial E / \partial \epsilon_{ij}$ . Les quantités  $\partial E / \partial \epsilon_{ij}$  sont les constantes de potentiel de déformation notées souvent  $\Xi_{ij}$  ou plus simplement  $\Xi_l$ ,  $l = 1, \dots, 6$ . Elles sont une généralisation de la constante de potentiel de déformation  $E_1$  introduite par BARDEEN et SHOCKLEY<sup>A-1</sup>. Dans le cas où l'énergie est celle d'un minimum de la bande de conduction,  $\Xi$  possède la symétrie de l'ellipsoïde et peut se mettre sous la forme  $\Xi_{\perp} + (\Xi_{\parallel} - \Xi_{\perp}) k_{\perp}^i k_{\perp}^i$ ,  $k_{\perp}^i$  étant vecteur unitaire du grand axe de l'ellipsoïde. Dans la notation de HERRING<sup>A-2</sup>  $\Xi_{\perp} = \Xi_d$  car la déformation associée est une dilatation dans deux directions normales à  $k_{\perp}^i$  et  $\Xi_{\parallel} - \Xi_{\perp} = \Xi_u$  (contrainte uniaxiale résultant de l'élongation selon  $k_{\perp}^i$  et d'une contraction selon deux directions normales). Pour  $k_{\perp}^i = (100)$ ,  $\Xi_1 = \Xi_d + \Xi_u$ ,  $\Xi_2 = \Xi_3 = \Xi_d$ ,  $\Xi_{>3} = 0$  et pour  $k_{\perp}^i = (111)$ ,  $\Xi_1 = \Xi_2 = \Xi_3 = \Xi_d + \frac{1}{3} \Xi_u$ ,  $\Xi_{>3} = \frac{1}{3} \Xi_u$ . On peut relier  $\Xi_u$  et  $\Xi_d$  à la constante  $E_{lc}$  définie comme le déplacement de l'énergie de la bande de conduction par unité de dilatation du cristal :  $\delta E_{lc} = E_{lc} \frac{\delta V}{V}$ , or  $\frac{\delta V}{V} \approx e_{ii}$ , d'où  $E_{lc} = (\Xi_d + \frac{1}{3} \Xi_u)$ .

On définit également des constantes de potentiel de déformation pour les bandes de valence<sup>A-3</sup> mais leur structure rend moins directe leur relation avec  $E_v = \delta E_v / \delta \log V$ .

La variation de l'énergie d'ionisation  $E_g$  sous l'effet d'une pression hydrostatique,  $(\partial E_g / \partial P)_T$  est égale au produit  $-\chi(E_{lc} + E_{lv})$  où  $\chi$  est la compressibilité isotherme du matériau. Les valeurs de  $(\partial E_g / \partial P)_T$  pour différentes transitions de bande de valence à bande de conduction sont données

dans la référence A-4 et l'on peut calculer  $E_l = E_{lc} + E_{lv}$ . Les valeurs obtenues par cette méthode sont comparées avec celles déduites de la théorie de la mobilité limitée par la diffusion des porteurs libres par les phonons, dans laquelle ce paramètre a la valeur :

$$\mu_{p,n} = 2 \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \frac{h^4 C_{\ell\ell} (kT)^{3/2}}{E_{lv,c}^2 m^{*5/2}}$$

soit

$$|E_{lv,c}| = 8 \times 10^{-4} [C_{\ell\ell} \mu_{p,n} (m_0/m^*)^{5/2}]^{1/2} \quad \text{A-I}$$

où  $C_{\ell\ell}$  est le module d'élasticité pour les ondes longitudinales (dyne/cm<sup>2</sup>)  
et  $\mu_{p,n}$  est exprimé en cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

|                                             | Ge (eV)        | Si (eV)       |
|---------------------------------------------|----------------|---------------|
| $E_u$                                       | $18,0 \pm 0,5$ | $8,5 \pm 0,4$ |
| $E_d$                                       | - 7,65         | - 5,2         |
| $E_{lc}$                                    | - 1,65         | - 2,4         |
| $- \chi^{-1} (\partial E_g / \partial P)_T$ | - 3,8          | 1,5           |
| $E_{lv}$                                    | - 1,15         | 3,9           |
| $ E_{lc} $                                  | 10,8           | 11,8          |
| $ E_{lv} $                                  | 8,7            | 13,7          |

Nous pensons que la divergence entre les deux séries de valeurs vient de ce que les résultats obtenus par A-1 sont des potentiels de déformation dus à des contraintes microscopiques variant continuellement avec la propagation de l'onde acoustique, la contrainte macroscopique étant nulle, tandis que les autres sont déduits d'expériences dans lesquelles le semi-conducteur est déformé macroscopiquement d'une façon isotrope ou anisotrope. Dans le calcul des potentiels de déformation par A-I, il n'est pas tenu compte de la diffusion des porteurs libres par les phonons TA et par les modes optiques ainsi que de la diffusion inter-vallées pour les électrons libres. Pour les mesures de l'influence de l'interaction électron-phonon sur la largeur des raies d'excitation en l'absence de contrainte extérieure, il semble donc logique d'utiliser les valeurs données par A-I.

#### REFERENCES

- A-1 - W. SHOCKLEY.- Electrons and Holes in semiconductors, p. 264 et 520,  
D. Van NOSTRAND, PRINCETON, (1950).
- A-2 - C. HERRING et E. VOGT.- Phys. Rev. 101, 944, (1956).
- A-3 - G.E. PIKUS et G.L. BIR.- Soviet Phys. Solid State 1, 1502, (1959).
- A-4 - R.W. KEYES.- Solid State Phys. 11, 149, (1960).

### APPENDICE III

a) - Considérons un opérateur  $M$  décrivant une observable d'un système conservatif (c'est-à-dire dont l'hamiltonien  $H$  est indépendant du temps) dans la représentation de Schrödinger. Dans la représentation de Heisenberg, cet opérateur devient :

$$M(t) = \exp(iHt) M \exp(-iHt) \quad (\text{on a posé } \hbar = 1)$$

b) - On suppose les valeurs propres  $A_n$  rapportées aux vecteurs propres  $|n\rangle$  d'un opérateur  $A$  non dégénérées

$$A |n\rangle = A_n |n\rangle$$

Si le système des  $|n\rangle$  est complet, une fonction  $|\psi\rangle$  représentant le système dans un état quelconque peut s'écrire :

$$|\psi\rangle = \sum_n C_n |n\rangle \quad \langle n|m\rangle = \delta_{nm}$$

$C_n^2$  représente la probabilité pour que :

$$A |\psi\rangle = A_n |\psi\rangle \quad \text{d'où } \sum_n C_n^2 = 1$$

Toute fonction de l'opérateur  $A$  moyennant certaines réserves sur la convergence, satisfait la relation

$$F(A) \psi = \sum_n C_n F(A_n) |n\rangle$$

On peut déterminer la distribution statistique de la grandeur correspondant à l'opérateur A pour tout état dynamique du système. En effet, si nous considérons A comme une variable aléatoire pouvant prendre un ensemble de valeurs discrètes  $A_n$  avec des probabilités  $p_n$  dans une configuration donnée, la fonction caractéristique de distribution est :

$$f(\xi) = \sum_n p_n \exp(i \xi A_n)$$

Il est donc logique de définir la valeur moyenne de  $\exp i \xi A$  dans l'état  $\psi$  par :

$$f(\xi) = \langle \psi | \exp i \xi A | \psi \rangle$$

On voit que  $p_n \equiv C_n^2$ .

La valeur moyenne de A est naturellement :

$$\langle A \rangle = \sum_n p_n \langle n | A | n \rangle \quad A-1$$

En mécanique statistique quantique, on fait intervenir l'opérateur densité (ou opérateur statistique) :

$$\rho = \sum_m |m\rangle p_m \langle m|$$

et l'on voit que  $\sum_n \langle n | \rho | n \rangle = \text{Tr } \rho = 1$

Dans le cas général, on définit :

$$\langle A \rangle = \text{Tr } \rho A = \sum_m p_m \text{Tr } (|m\rangle \langle m| A) \quad A-2$$

où  $|m\rangle \langle m| = P_m$  est un projecteur élémentaire dont la trace est égale à 1.

On vérifie que les relations A-1 et A-2 sont identiques.

L'état d'un système quantique en équilibre thermodynamique à la température T est représenté par l'opérateur :

$$\rho = \exp - \beta H \quad \text{où} \quad \beta^{-1} = kT$$

par analogie avec A-2, on définit donc la moyenne thermique (appelée aussi moyenne de Boltzmann) de l'opérateur A :

$$\langle A \rangle = \text{Tr } A \exp (-\beta H) / \text{Tr } \exp (-\beta H)$$

c) - La fonction de Green thermique ou thermodynamique  $\ll A B \gg_E$  pour les opérateurs A et B est une double fonction analytique de E définie partant en dehors de l'axe réel :

$$\frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle [A(t), B] \rangle \exp (iEt) dt \quad \text{Im } E < 0$$

$$\ll A | B \gg_E =$$

$$\frac{i}{2\pi} \int_0^{\infty} \langle [A(t), B] \rangle \exp (iEt) dt \quad \text{Im } E > 0$$

Or, dans le formalisme de KUBO, la susceptibilité électrique s'écrit :

$$\chi(\omega) = \frac{i}{3} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_0^{\infty} \langle [M(t), M] \rangle \exp (-i\omega t - \epsilon t) dt$$

d'où

$$\chi(\omega) = -\frac{2\pi}{3} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_{\mu} \ll M_{\mu} | M_{\mu} \gg_{\omega - i\epsilon} \quad \mu = x, y, z$$

L'opérateur moment dipolaire étant :

$$M = \sum_{\lambda, \lambda'} M_{\lambda\lambda'} a_{\lambda}^+ a_{\lambda'}$$

on trouve :

$$\sigma(\omega) = \text{Cste} \times \omega \operatorname{Im} (\omega) = \text{Cste} \omega \sum_{\lambda\lambda'} \sum_{\mu\mu'} M_{\lambda\lambda'} M_{\mu\mu'} \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \left[ G_{\mu\mu'}^{\lambda'\lambda} (E) \right]_{\omega-i\varepsilon}^{\omega+i\varepsilon}$$

$$\text{où } G_{\mu\mu'}^{\lambda'\lambda} (E) = \ll a_{\mu}^{+} a_{\mu'} | a_{\lambda}^{+} a_{\lambda} \gg_E$$

$$\text{et } \left[ f(E) \right]_{\omega-i\varepsilon}^{\omega+i\varepsilon} = f(\omega - i\varepsilon) - f(\omega + i\varepsilon).$$

APPENDICE IV

Valeurs expérimentales ( $T \approx 80^{\circ}\text{K}$ ) et théoriques des fréquences des modes induits par quelques impuretés et paires d'impureté dans le silicium. Les valeurs calculées sont empruntées à P.M. PFEUTY, Proc. Internat. Conf. Localized Excitations in Solids, IRVINE, 1967. L'indice I correspond à une position interstitielle.

| Atome ou<br>paire d'atomes                                                                         | Symétrie<br>du site | Représentation<br>irréductible                 |                                                | $\omega$ (cm <sup>-1</sup> ) [Valeur calculée] |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| <sup>10</sup> B ; <sup>11</sup> B (1)                                                              | T <sub>d</sub>      | T <sub>1</sub> (Γ <sub>4</sub> )               |                                                | 620 [623] ; 644 [646]                          |
| <sup>10</sup> B- <sup>10</sup> B ; <sup>11</sup> B- <sup>11</sup> B<br>(1)                         | D <sub>3d</sub>     | A <sub>1u</sub> (Γ <sub>1</sub> <sup>-</sup> ) |                                                | 570 [570] ; 552,5 [558]                        |
|                                                                                                    |                     |                                                | E <sub>1u</sub> (Γ <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) | 615,0 [612,5]                                  |
| <sup>10</sup> B - <sup>11</sup> B<br>(1)                                                           | C <sub>3v</sub>     | A <sub>1</sub> (Γ <sub>1</sub> )               |                                                | 560 [558,8]                                    |
|                                                                                                    |                     |                                                | E (Γ <sub>3</sub> )                            | 703 [711,0]                                    |
| <sup>10</sup> B-P ; <sup>11</sup> B-P<br>(1)                                                       | "                   | "                                              |                                                | 653-655 [654,4] ; 631,0 [631]                  |
|                                                                                                    |                     |                                                | "                                              | 622,9 [621] ; 600,6 [600,7]                    |
| <sup>10</sup> B-As ; <sup>11</sup> B-As<br>(1)                                                     | "                   | "                                              |                                                | 661,8 [662] ; 637,4 [637]                      |
|                                                                                                    |                     |                                                | "                                              | 625 [626] ; 604,1 [604,6]                      |
| <sup>10</sup> B <sup>6</sup> Li <sub>I</sub> ; <sup>11</sup> B <sup>6</sup> Li <sub>I</sub><br>(2) | "                   | "                                              |                                                | 587,7 [609] ; 567,3 [565,5]                    |
|                                                                                                    |                     |                                                | "                                              | 685,2 [678] ; 659,5 [655]                      |
| <sup>10</sup> B <sup>7</sup> Li <sub>I</sub> ; <sup>11</sup> B <sup>7</sup> Li <sub>I</sub><br>(2) | "                   | "                                              |                                                | 587,7 [609] ; 567,3 [565,5]                    |
|                                                                                                    |                     |                                                | "                                              | 683,0 [678] ; 656,1 [651]                      |
| <sup>10</sup> B-Sb ; <sup>11</sup> B-Sb<br>(1)                                                     | "                   | "                                              |                                                | 668 ; 643                                      |
|                                                                                                    |                     |                                                | "                                              | 635 ; 612                                      |

(1) Référence 40

(2) Référence 48

BIBLIOGRAPHIE

=====

- 1 - W. KOHN.- Solid State Phys., 5, 257, (1957).
- 2 - D. SCHETCHER.- J. Phys. Chem. Solids, 23, 237, (1963).
- 3 - K.S. MENDELSON et H.M. JAMES.- J. Phys. Chem. Solids, 25, 729, (1964).
- 4 - A.K. RAMDAS, P.M. LEE et P. FISHER.- Phys. Letters 7, 99, (1963).
- 5 - L.P. BOUCKAERT, R. SMOLUCHOWSKI et E. WIGNER.- Phys. Rev. 50, 58, (1936).
- 6 - S.ZWERDLING, K.J. BUTTON, B. LAX et L.M. ROTH.- Phys. Rev. Letters, 4, 173, (1960).
- 7 - A. ONTON, P. FISHER et A.K. RAMDAS.- Phys. Rev. 163, 686, (1967).
- 8 - P.A. CROWTHER, P.J. DEAN et W.F. SHERMAN.- Phys. Rev. 154, 772, (1967).
- 9 - R.A. CHAPMAN et W.G. HUTCHINSON.- Phys. Rev. 157, 615, (1967).
- 10 - R.R. HAERING.- Can. J. Phys. 36, 1161, (1958).
- 11 - S. ZWERDLING, K.J. BUTTON et B. LAX.- Phys. Rev. 118, 975, (1960).
- 12 - W. KOHN et J.M. LUTTINGER.- Phys. Rev. 98, 915, (1955).
- 13 - W.S. BOYLE et R.E. HOWARDS.- J. Phys. Chem. Solids 19, 181, (1961).
- 14 - K. SUZUKI, M. OKAZAKI et H. HASEGAWA.- J. Phys. Soc. Japan 19, 930, (1964).
- 15 - A.M.K. MÜLLER.- Z. Naturforsch. 20 a, 1476, (1965).
- 16 - P. CSAVINSKY a)- J. Phys. Chem. Solids 24, 1003, (1963).  
b)- J. Phys. Soc. Japan 20, 2027, (1965).
- 17 - A. MORITA et H. NARA a)- Proc. Internat. Conf. Physics semiconductors, Kyoto, 1966.  
J. Phys. Soc. Japan 21, Suppl., 234, (1966).  
b)- J. Phys. Soc. Japan 23, 831, (1967).
- 18 - J.W. BICHARD et J.C. GILES.- Can. J. Phys. 40, 1480, (1962).
- 19 - R.L. AGGARWAL, P. FISHER, V. MOURZINE et A.K. RAMDAS. Phys. Rev. 138, A 882, (1965).
- 20 - R.L. AGGARWAL et A.K. RAMDAS.- Phys. Rev. 140, A 1246, (1965).

- 21 - P.J. DEAN, J.R. HAYNES et W.F. FLOOD.- Phys. Rev. 161, 711, (1967).
- 22 - G.B. WRIGHT et A. MOORADIAN.- Phys. Rev. Letters 18, 608, (1967).
- 23 - W. KOHN.- Phys. Rev. 105, 509, (1957).
- 24 - J.J. WHITE a) - Can. J. Phys. 45, 2695, (1967).  
b) - Can. J. Phys. 45, 2797, (1967).
- 25 - B. PAJOT.- Résultats non publiés (1963).
- 26 - M. LAX et E. BURSTEIN.- Phys. Rev. 100, 592, (1955).
- 27 - D. SAMPSON et H. MARGENAU.- Phys. Rev. 103, 879, (1956).
- 28 - E.O. KANE.- Phys. Rev. 119, 40, (1960).
- 29 - K. NISHIKAWA et R. BARRIE.- Can. J. Phys. 41, 1135, (1963).
- 30 - R. BARRIE et R.G. RYSTEPHANICK.- Can. J. Phys. 44, 109, (1966).
- 31 - R. BARRIE et K. NISHIKAWA.- Can. J. Phys. 41, 1823, (1963).
- 32 - R. NEWMAN.- Phys. Rev. 103, 103, (1956).
- 33 - B. PAJOT.- J. Phys. Chem. Solids 25, 613, (1964).
- 33bis-M.W. SCOTT.- Thèse de Doctorat, University of British Columbia (1966).
- 34 - J.L. BIRMAN.- Phys. Rev. 131, 1489, (1963).
- 35 - F.A. JOHNSON, S.J. FRAY et R.H. JONES.- Proc. Phys. Soc. 76, 939, (1960).
- 36 - P.J. DAWBER et R.J. ELLIOT.- Proc. Phys. Soc. 81 a, 453, (1963).
- 37 - A.A. MARADUDIN.- Solid State Phys. 18, 273, (1966).
- 38 - R.J. ELLIOT et P. PFEUTY.- J. Phys. Chem. Solids 28, 1789, (1967).
- 39 - M. BALKANSKI et W. NAZAREWICZ.- J. Phys. Chem. Solids, 27, 671, (1966).
- 40 - R.C. NEWMAN et R.S. SMITH.- Proc. Internat. Conf. Localized Excitations  
in Solids IRVINE 1967, p. 177, PLENUM PRESS, New York, (1968).
- 41 - M. WALDNER, M.A. HILLER et W.G. SPITZER.- Phys. Rev. 140, A 172, (1965).
- 42 - M. BALKANSKI, W. NAZAREWICZ et E. da SILVA.- Lattice Dynamics, Proc.  
Internat. Conf. COPENHAGEN 1963.  
J. Phys. Chem. Solids, Suppl. 1, 347, (1965).
- 43 - R. BRAUNSTEIN.- Phys. Rev. 130, 879, (1963).
- 44 - R.C. NEWMAN et J.B. WILLIS.- J. Phys. Chem. Solids. 26, 373, (1965).

- 45 - W.E. KRAG, W.H. KLEINER, H.J. ZEIGER et S. FISCHLER.-  
Proc. Internat. Conf. Physics Semiconductors, Kyoto 1966.  
J. Phys. Soc. Japan 21, Suppl. , 230, (1966).
- 46 - H.J. KROSTOWSKI et B.J. ALDER.- J. Chem. Phys. 33, 980, (1960).
- 47 - W. KAISER.- J. Phys. Chem. Solids 23, 255, (1962).
- 48 - R.M. CHRENKO, R.S. Mc DONALD et E.M. PELL.- Phys. Rev. 138, A 1175, (1965).
- 49 - J.W. CORBETT, G.D. WATKINS et R.S. Mc DONALD.-Phys.Rev.135, A 1381, (1964).
- 50 - A.K. RAMDAS et M.G. RAO.- Phys. Rev. 142, 451, (1966).
- 51 - R.E. WHAN.- Appl. Phys. Letters 8, 131, (1966).
- 52 - B. PAJOT et J.P. DELTOUR.- Infrared Phys. 7, 195, (1967).
- 53 - B. PAJOT.- A paraître dans Solid State Electronics.
- 54 - W. KAISER et P.H. KECK.- J. Appl. Phys. 28, 882, (1957).
- 55 - N. SCHINK.- Solid St. Electron. 8, 767, (1965).
- 56 - J.P. DISMUKES, L. EKSTROM et R.J. PAFF.- J. Phys. Chem. 68, 3021, (1964).
- 57 - I. HENINS.- J. Res. N.B.S. A, 68 A, 529, (1964).
- 58 - B. PAJOT.- Thèse de Troisième Cycle (1963).
- 59 - A.C. ROSE-INNES.- Proc. Phys. Soc. 72, 514, (1958) .
- 60 - B. PAJOT.- J. Chim. Phys. 59, 466, (1962).
- 61 - A. KAHAN.- U.S. Gov. Res. Rep. 39, 125 (A), (1964).
- 62 - Ph. ARCAS et L. HOCHARD-DEMMOLIERE.- Can. J. Phys. 46, 1697, (1968).
- 63 - L. HOCHARD-DEMOLLIERE.- A paraître.
- 64 - B.H. ARMSTRONG.- J.Q.S.R.T. 7, 61, (1967).
- 65 - H.C. VAN de HULST et J.J.M. REESINCK.- Astrophys. J. 106, 121, (1947).
- 66 - J.T. DAVIES et J.M. VAUGHAN.- Astrophys. J. 137, 1302, (1967).
- 67 - W.J. MOORE.- Solid. State Comm. 3, 385, (1965).
- 68 - T.M. LIFSHITZ, N.P. LIKHTMAN et V.I. SIDOROV.- Soviet Physics,  
J.E.T.P. Letters 7, 84, (1968).
- 69 - K. NAGASAKA, Y. OKA et S. NARITA.- Solid. State Comm. 5, 333, (1967).

- 70 - P.J. DEAN, J.D. CUTHBERT, D.G. THOMAS et R.T. LYNCH.-  
Phys. Rev. Letters 18, 122, (1967).
- 71 - R.L. AGGARWAL et A.K. RAMDAS.- Phys. Rev. 137, A 602, (1965).
- 72 - R.J. BELL, W.T. BOUSMAN, Jr, G.M. GOLDMAN et D.G. RATHBUN.-  
Surface Science, 7, 293, (1967).
- 73 - C.Y. CHEUNG et R. BARRIE.- Can. J. Phys. 45, 1421, (1967).
- 74 - H.R. GRIEM.- Plasma Spectroscopy, p. 72, Mc GRAW HILL BOOK Co,  
NEW YORK (1964).
- 75 - R.A. BROWN et S. RODRIGUEZ.- Phys. Rev. 153, 890, (1967).
- 76 - R.S. LEVITT et A. HONIG.- J. Phys. Chem. Solids, 22, 269, (1961).
- 77 - F. BELEZNAY et G. PATAKI.- Phys. Status Solidi 13, 499, (1966).
- 78 - D.M.S. BAGGULEY, R.A. STRADLING et J.S.S. WHITINGS.- Proc. Roy.  
Soc. A, 262, 365, (1961).
- 79 - H.J. HROSTOWSKI et R.H. KAISER.- Phys. Rev. 107, 966, (1957).
- 80 - B. PAJOT.- J. Phys. Chem. Solids. 28, 73, (1967).
- 81 - W.S. BENEDICT, H.H. CLAASEN et J.H. SHAW.- J. Res. N.B.S. 49, 91, (1952).
- 82 - J.W. CORBETT, R.S. Mc DONALD et G.D. WATKINS.- J. Phys. Chem. Solids,  
25, 873, (1964).
- 83 - R.E. DE WAMES et T. WOLFRAM.- J. Chem. Phys. 40, 835, (1964).
- 84 - R.J. GILLESPIE et E.A. ROBINSON.- Can. J. Chem. 42, 2496, (1964).
- 85 - A.N. LAZAREV et T.F. TENISHEVA.- Optics and Spectros. 18, 121, (1965).
- 86 - T. ARAI.- Proc. Internat. Conf. Crystal Lattice Defect, KYOTO, 1962,  
J. Phys. Soc. Japan, 18, Suppl. II, 43, (1963).
- 87 - N.A. CHUMAEVSKII.- Optics and Spectrosc. 13, 37, (1962).
- 88 - R.E. WHAN.- Appl. Phys. Letters 6, 221, (1965).
- 89 - A.A. MARADUDIN.- Solid State Phys. 19, 1, (1966).
- 90 - B. FRITZ.- Proc. Internat. Conf. Localized Excitation in Solids  
IRVINE 1967, p. 480, PLENUM PRESS, NEW YORK, (1968).
- 91 - S.M. HARRIS et E.W. PROHOFISKY.- Phys. Rev. 170, 749, (1968).
- 92 - A. ONTON, P. FISHER et A.K. RAMDAS.- Phys. Rev. Letters, 19, 781, (1967).

Symétrie des fonctions propres de l'équation de masse effective pour un électron lié à une impureté substitutionnelle dans le germanium et le silicium par rapport aux R.I. du groupe tétraedral  $T_d$

|                             |                   | E  | $8C_3$ | $3C_2$ | $6\sigma_d$ | $6S_4$ | Bases pour $T_d$                                                       |
|-----------------------------|-------------------|----|--------|--------|-------------|--------|------------------------------------------------------------------------|
| $\Gamma_1$                  | $A_1$             | 1  | 1      | 1      | 1           | 1      | $(2z^2 - x^2 - y^2), \sqrt{3}(x^2 - y^2)$<br><br>$x, y, z, xy, yz, zx$ |
| $\Gamma_2$                  | $A_2$             | 1  | 1      | 1      | - 1         | - 1    |                                                                        |
| $\Gamma_{12}$ ou $\Gamma_3$ | E                 | 2  | - 1    | 2      | 0           | 0      |                                                                        |
| $\Gamma_{15}$ ou $\Gamma_4$ | $T_1$             | 3  | 0      | - 1    | 1           | - 1    |                                                                        |
| $\Gamma_{25}$ ou $\Gamma_5$ | $T_2$             | 3  | 0      | - 1    | - 1         | 1      |                                                                        |
| Ge                          | $m = 0$           | 4  | 1      | 0      | 2           | 0      | $A_1 + T_1$                                                            |
|                             | $m \neq 0$        | 8  | - 1    | 0      | 0           | 0      | $E + T_1 + T_2$                                                        |
| Si                          | $m = 0$           | 6  | 0      | 2      | 2           | 0      | $A_1 + E + T_1$                                                        |
|                             | $m_{\text{pair}}$ | 12 | 0      | 4      | 0           | 0      | $A_1 + A_2 + 2E + T_1 + T_2$                                           |
|                             | $m_{\text{imp.}}$ | 12 | 0      | - 4    | 0           | 0      | $2T_1 + 2T_2$                                                          |

TABEAU 1

Valeur de certains des paramètres électroniques liés aux propriétés optiques des cristaux du type diamant. Pour le germanium, l'état final de la transition est  $\Gamma_2'$ . Se reporter à l'Appendice 1 pour la dénomination des points de la zone de Brillouin.

|                                                                                          | Diamant                   | Silicium                                          | Germanium                           | Etain gris<br>(semi-métal) |
|------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| Energie d'ionisation de l'impureté monoélectronique                                      |                           |                                                   |                                     |                            |
| la plus profonde :                                                                       | ?                         | 155 (In)                                          | 14,04 (Tl)                          |                            |
| la moins profonde :                                                                      | 360 (Al)<br>?             | 42,5 (Sb)                                         | 10,2 (Sb)                           |                            |
| Energie d'interaction spin-orbite (meV)<br>$\Gamma_8^+ \rightarrow \Gamma_7^+ = \lambda$ | 6 - 7                     | 44                                                | 290                                 | $\geq 500$                 |
| Energie d'ionisation indirecte du cristal (eV)<br>$\Gamma_{25}' \rightarrow$             | 5,5 (300°K)<br>$\Delta_1$ | 1,21 (0°K)<br>1,11 (300°K)<br>$\Delta_1$ (0,85 X) | 0,74 (0°K)<br>0,66 (300°K)<br>$L_1$ | -                          |
| Energie d'ionisation directe du cristal (eV)<br>$\Gamma_{25}' \rightarrow \Gamma_{15}$   | 7,3 (77°K)                | 2,5 (300°K)                                       | (3,2)<br>0,80 (300°K)               | 0                          |

TABEAU 2

Energie d'ionisation (meV) des centres substitutionnels

a) donneurs, b) accepteurs monoélectroniques dans le germanium et le silicium.

Les valeurs expérimentales (exp) sont obtenues spectroscopiquement et le niveau de départ indiqué par sa symétrie pour les centres donneurs.

| Impureté | Ge (exp)       |                | Si (exp)       |                |       | Ge(T.M.E.) Si(T.M.E.) |                  |
|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------|-----------------------|------------------|
|          | A <sub>1</sub> | T <sub>1</sub> | A <sub>1</sub> | T <sub>1</sub> | E     |                       |                  |
| a        | P              | 12,76          | 9,93           | 45,31          | 33,45 | 32,0                  |                  |
|          | As             | 14,04          | 9,81           | 53,51          | 32,35 | 30,93                 |                  |
|          | Sb             | 10,19          | 9,87           | 42,51          | 32,56 | 30,06                 | 9,2 (1) 29,0 (1) |
|          | Bi             | 12,68          | 9,83           | 70,6           |       |                       |                  |
|          | Li(5)          |                | 9,89           |                | 32,81 |                       |                  |
| b        | B              | 10,47          |                | 44,5           |       |                       |                  |
|          | Al             | 10,80          |                | 68,5           |       |                       |                  |
|          | Ga             | 10,97          |                | 72,3           |       |                       |                  |
|          | In             | 11,61          |                | 155,4          |       |                       |                  |
|          | Tl             | 13,10          |                |                |       |                       |                  |

TABLEAU 3

(1) Référence 1

(2) Référence 2

(3) Référence 3

(4) Référence 14

(5) Le lithium présente une inversion des états fondamentaux.

Séparation des niveaux donneurs excités (meV) dans le germanium et le silicium. Les énergies données entre parenthèses résultent du simple calcul variationnel des fonctions enveloppes<sup>(1)</sup>. On notera que le lithium est un centre donneur interstitiel.

| <u>Séparation</u><br><u>entre les niveaux</u> | <u>Calculée</u><br><br>T.M.E. | <u>Observée</u> |      |      |      |      |     |
|-----------------------------------------------|-------------------------------|-----------------|------|------|------|------|-----|
|                                               |                               | P               | As   | Sb   | Bi   | Li   | S   |
| GERMANIUM                                     |                               |                 |      |      |      |      |     |
| $2p_{\pm} - 2p_o$                             | $2,90 \pm 0,23$ (2,79)        | 3,01            | 3,00 | 3,01 | 3,08 | 3,04 |     |
| $2p_{\pm} - 3p_o$                             | $0,75 \pm 0,23$ (1,24)        | 0,83            | 0,83 | 0,74 | 0,88 | 0,84 |     |
| $3p_{\pm} - 2p_{\pm}$                         | $0,75 \pm 0,23$ (0,89)        | 0,68            | 0,71 | 0,70 | 0,64 | 0,67 |     |
| SILICIUM                                      |                               |                 |      |      |      |      |     |
| $2p_{\pm} - 2p_o$                             | $5,0 \pm 0,3$ (4,9)           | 5,06            | 5,12 | 5,06 | 5,06 | 5,13 | 5,2 |
| $3p_o - 2p_{\pm}$                             | $0,2 \pm 0,7$ (1,07)          | 0,93            | 0,86 | 0,95 | 0,93 | 0,88 | 0,7 |
| $3p_{\pm} - 2p_{\pm}$                         | $3,0 \pm 0,15$ (3,23)         | 3,27            | 3,25 | 3,34 | 3,31 | 3,28 | 3,3 |
| $4p_o - 2p_{\pm}$                             | (3,13)                        | 3,11            | 2,6  | -    | 2,61 | 3,09 |     |
| $4p_{\pm} - 2p_{\pm}$                         | (4,36)                        | 4,21            | 4,3  | 4,33 | 4,35 | 4,19 |     |
| $5p_o - 2p_{\pm}$                             | (4,10)                        | 4,21            | 4,3  | 4,33 | 4,34 | 4,19 |     |
| $5p_{\pm} - 2p_{\pm}$                         | (4,88)                        | 4,95            | 4,9  | -    | 5,26 | 4,93 |     |

TABLEAU 4

(1) Référence 72

Séparation (meV) des niveaux accepteurs excités dans le germanium et corrélation entre la théorie et l'expérience pour les impuretés des groupes II et III. Les transitions observées sont notées A, B, C, etc... vers les énergies décroissantes. (La raie F s'est révélée être une raie parasite).

| Séparation<br>entre raies | B         | Al   | Ga   | In               | Tl                  | Zn          | Cu   | Hg                  |
|---------------------------|-----------|------|------|------------------|---------------------|-------------|------|---------------------|
| A - D                     | { A' - D  | 1,87 | 1,88 | 1,87             | 1,88                | 1,86        | 1,89 | 1,94 <sup>(1)</sup> |
|                           | { A'' - D | 1,71 | 1,75 | 1,73             | 1,73                | 1,69        | 1,74 | 1,74 <sup>(1)</sup> |
|                           | B - D     | 1,38 | 1,40 | 1,40             | 1,40                | 1,40        | 1,38 | 1,40                |
|                           | C - D     | 0,75 | 0,75 | 0,75             | 0,78                | 0,75        | 0,73 | 0,74                |
|                           | D - E     | 0,37 |      | 0,42             | 0,66                | 0,74        |      |                     |
|                           | G - D     | 1,70 | 1,68 | 1,70             | 1,69                | 0,70        | 1,86 | 1,72                |
| <u>Théorie</u>            |           |      |      |                  |                     |             |      |                     |
| Séparation entre niveaux  |           |      |      | S <sup>(2)</sup> | M.J. <sup>(3)</sup> | Attribution |      |                     |
| (6 - 0) - (8 - 02)        |           |      |      | 1,86             | 1,95                | A' - D      |      |                     |
| (7 - 1) - (8 - 02)        |           |      |      |                  | 1,53                | B - D       |      |                     |
| (8 - 11) - (8 - 02)       |           |      |      |                  | 0,69                | C - D       |      |                     |
| (7 - 0) - (8 - 02)        |           |      |      | 0,46             | 0,59                |             |      |                     |
| (8 - 02) - (8 + 1)        |           |      |      |                  | 0,23                | D - E       |      |                     |
| (8 - 02) - (8 - 01)       |           |      |      | 1,40             | 1,59                | G - D       |      |                     |

TABLEAU 5

(1) Référence 67

(2) Référence 2

(3) Référence 3

Corrections à la T.M.E. (meV) : a) donneurs, b) accepteurs.

$\Delta E$  est la différence entre la valeur expérimentale ( $A_1$  pour les donneurs) du tableau 4 et les valeurs théoriques corrigées. Pour le silicium, la correction diélectrique  $\epsilon_1(r)$  ne vaut que pour le phosphore<sup>1</sup>. T.F. et  $\delta$  sont les corrections de Thomas Fermi et de contrainte.

| Impureté | Ge T.F. <sup>(3)</sup> | $\Delta E(\text{Ge})$ | Si T.F. <sup>(3)</sup> | Si $\epsilon(r)+\delta$ <sup>(4)</sup> | $\Delta E(\text{Si})$ <sup>(4)</sup> | Si $\epsilon_1(r)$ |
|----------|------------------------|-----------------------|------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|--------------------|
| a)       |                        |                       |                        |                                        |                                      |                    |
| P        | 8,9 <sup>(2)</sup>     | 3,9                   | 31,5                   | 37,0                                   | 9,3                                  | 40                 |
| As       | 9,3                    | 4,7                   | 35,4                   | 50,0                                   | 3,5                                  |                    |
| Sb       | 9,6                    | 0,2                   | 39,0                   | 48,0                                   | - 5,5                                |                    |
| Bi       | 10,0                   | 2,5                   | 45,0                   |                                        |                                      |                    |
| b)       |                        |                       |                        |                                        |                                      |                    |
| B        | 11,0 <sup>(5)</sup>    | - 0,5                 |                        |                                        |                                      |                    |
| Al       | 10,7                   | 0,1                   |                        |                                        |                                      |                    |
| Ga       | 10,2                   | 0,8                   |                        |                                        |                                      |                    |
| In       | 9,9 <sup>(2)</sup>     | 1,7                   |                        |                                        |                                      |                    |
| Tl       | 9,4 <sup>(2)</sup>     | 3,7                   |                        |                                        |                                      |                    |

TABLEAU 6

(1) Référence 15

(2) La correction de Thomas Fermi est négative

(3) Référence 16

(4) Référence 17

(5) L'énergie d'ionisation de la T.M.E. est celle de la référence 14 : 10,0 meV.

Valeur de  $\Delta\omega_{\lambda}^{(\beta)}$  pour différents niveaux donneurs excités dans le silicium. L'état  $\beta$  est l'état excité par la transition à partir de l'état fondamental  $\alpha$ . Ce tableau est extrait de la référence 31.

| $\beta$      | $\lambda$    | $T_c$ ( $^{\circ}\text{K}$ ) | $\Delta\omega_{\lambda}^{(\beta)}$ (meV)<br>$T = 0^{\circ}\text{K}$ | $\Delta\omega_{\lambda}^{(\beta)}$ (meV)<br>$T = 75^{\circ}\text{K}$ |
|--------------|--------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| $2p_0$       | $2s$         |                              | $< 2 \times 10^{-2}$                                                | $< 6 \times 10^{-2}$                                                 |
| $2p_0$       | $2p_{\pm 1}$ | 58                           | -                                                                   | $1,8 \times 10^{-3}$                                                 |
| $2p_0$       | $3p_0$       | 68                           | -                                                                   | $\approx 0$                                                          |
| $2p_{\pm 1}$ | $2s$         |                              | $< 10^{-2}$                                                         | $< 2 \times 10^{-2}$                                                 |
| $2p_{\pm 1}$ | $2p_0$       | 58                           | $1,1 \times 10^{-3}$                                                | $2 \times 10^{-3}$                                                   |
| $2p_{\pm 1}$ | $3s$         |                              | $< 10^{-2}$                                                         | $< 4 \times 10^{-2}$                                                 |
| $2p_{\pm 1}$ | $3p_0$       | 10,5                         | -                                                                   | $1,25 \times 10^{-1}$                                                |
| $2p_{\pm 1}$ | $3p_{\pm 1}$ | 37                           | -                                                                   | $0,84 \times 10^{-3}$                                                |
| $3p_0$       | $2p_{\pm 1}$ | 10,5                         | $3,7 \times 10^{-2}$                                                | $2,8 \times 10^{-1}$                                                 |
| $3p_{\pm 1}$ | $2p_{\pm 1}$ | 37                           | $5,5 \times 10^{-3}$                                                | $1,4 \times 10^{-2}$                                                 |

TABLEAU 7

Energie (meV) des transitions observées dans le silicium dopé au phosphore (Si 702). Les raies dues à l'arsenic sont notés (As).

| Transition         | Ref. 18          | Ref. 19 <sup>(1)</sup> | Présente étude     | Valeur<br>semi-théorique <sup>(2)</sup> |
|--------------------|------------------|------------------------|--------------------|-----------------------------------------|
| $2p_0$             | $34,1 \pm 0,1$   | 34,08                  | $34,114 \pm 0,010$ | 34,61                                   |
| $2p_{\pm}$         | $39,2 \pm 0,2$   | 39,14                  | $39,189 \pm 0,015$ | 39,50                                   |
| $3p_0$             | $40,1 \pm 0,2$   | 40,07                  | $40,120 \pm 0,020$ | 40,57                                   |
|                    | $41,5 \pm 0,3$   |                        | $41,763 \pm 0,010$ | 42,63                                   |
| $4p_0 + 2p_0$ (As) | $(42,4 \pm 0,2)$ | 42,26                  | $42,290 \pm 0,030$ | 42,81                                   |
| $3p_{\pm}$         | $42,4 \pm 0,2$   | 42,41                  | $42,473 \pm 0,010$ | 42,73                                   |
| $5p_0$             |                  |                        | $43,160 \pm 0,020$ | 43,60                                   |
| $4p_{\pm}$         | $43,4 \pm 0,3$   | 43,35                  | $43,420 \pm 0,030$ | 43,86                                   |
| $5p_{\pm}$         | $44,1 \pm 0,3$   | 44,09                  | $44,2 \pm 0,2$     | 44,38                                   |
| $2p_{\pm}$ (As)    | $(47,4 \pm 0,2)$ |                        | $47,435 \pm 0,010$ | 47,70                                   |

TABEAU 8

(1) Valeurs déduites des écarts entre raies et de l'énergie de  $3p_{\pm}$  données dans cette référence. Précision estimée à  $\pm 0,025$  meV.

(2) Voir le texte.

Ecart entre les raies du spectre d'excitation du phosphore  
dans le silicium (meV).

|                       | Ref. 18       | Réf. 19         | Présente étude    | Valeur théorique |
|-----------------------|---------------|-----------------|-------------------|------------------|
| $2p_0 - 2p_{\pm}$     | $5,1 \pm 0,3$ | $5,06 \pm 0,05$ | $5,075 \pm 0,025$ | 4,89             |
| $2p_{\pm} - 3p_0$     | $0,9 \pm 0,4$ | $0,93 \pm 0,05$ | $0,943 \pm 0,030$ | 1,07             |
| $2p_{\pm} - 4p_0$     | $2,3 \pm 0,5$ | $3,11 \pm 0,05$ | $3,101 \pm 0,045$ | 3,13             |
| $2p_{\pm} - 3p_{\pm}$ | $3,2 \pm 0,4$ | $3,27 \pm 0,05$ | $3,284 \pm 0,020$ | 3,23             |
| $2p_{\pm} - 5p_0$     |               |                 | $3,960 \pm 0,030$ | 4,10             |
| $2p_{+} - 4p_{\pm}$   | $4,2 \pm 0,5$ | $4,21 \pm 0,05$ | $4,220 \pm 0,040$ | 4,36             |
| $2p_{\pm} - 5p_{\pm}$ | $4,9 \pm 0,5$ | $4,95 \pm 0,05$ | $5,0 \pm 0,2$     | 4,88             |

TABLEAU 9

Dépendance de la température des énergies (meV) de transitions  
du phosphore dans le silicium (Si 702)

| Transitions                             | 8°K               | 23°K              | 55°K     | 78°K   |
|-----------------------------------------|-------------------|-------------------|----------|--------|
| $2p_0$                                  | 34,114            | 34,120            | 34,210   |        |
| $2p_{\pm}$                              | 39,200            | 39,200            | 39,264   | 39,326 |
| $3p_{\pm}$                              | 42,473            | 42,479            | 42,540   |        |
|                                         | (23-8)°K          | (55-8)°K          | (78-8)°K |        |
| $\delta E_{2p_0}$                       | 0,006             | 0,096             |          |        |
| $\delta E_{2p_{\pm}}$                   | 0,000             | 0,064             | 0,126    |        |
| $\delta E_{3p_{\pm}}$                   | 0,006             | 0,067             |          |        |
|                                         | (30-0)°K          | (60-0)°K          |          |        |
| $(\delta E_{2p_0})_{\text{théo}}^{(1)}$ | 0,030             | 0,099             |          |        |
|                                         | (32,5-4,2)°K      | (60-4,2)°K        |          |        |
| $\delta E_{2p_0}^{(2)}$                 | 0,025 $\pm$ 0,006 | 0,102 $\pm$ 0,025 |          |        |

TABLEAU 10

(1) Référence 73

(2) Résultats expérimentaux de la référence 24b.

Processus de déplacement (D) et d'élargissement (E) des niveaux d'impureté électroniques dus aux perturbations internes dans les semiconducteurs.

|                                                     | Indépendants de<br>la température                                                                          | Dépendants de<br>la température                                                                |
|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Indépendants de la<br>concentration d'im-<br>pureté | Interaction électron-<br>phonon D et E<br>Dislocations et con-<br>trainte D et E                           | Interaction électron-<br>phonon D et E<br>Effet de population<br>$n(T)$ D                      |
| Dépendants de la<br>concentration<br>d'impureté     | Inhomogénéité de champ<br>E<br>Effet Stark du 2ème<br>ordre D et E<br>Effet de concentration<br>(D) ? et E | Inhomogénéité de champ<br>E<br>Effet Stark du 2ème<br>ordre D et E<br>Effet de concentration ? |

TABLEAU 11

Position ( $\text{cm}^{-1}$ ) des raies de la composante  $\omega_{20}$  de l'absorption de l'oxygène dans le silicium. Les raies sont notées A, B, C, D, E, F vers les énergies décroissantes pour l'isotope  $O^{16}$  et  $A^{(i)}$ , etc... pour l'isotope  $O^{18}$ .  
Précision :  $0,10 \text{ cm}^{-1}$  sauf pour F,  $B^{(i)}$  et  $C^{(i)}$  ( $0,2 \text{ cm}^{-1}$ ).

| Echantillons | LOPEX   | Si 700  | Si 700 F <sub>1</sub> (111) | Si 691  | Si 702  |
|--------------|---------|---------|-----------------------------|---------|---------|
| Raies        |         |         |                             |         |         |
| A            | 1136,30 | 1136,32 |                             | 1136,40 |         |
| B            | 1134,45 | 1134,44 | 1134,50                     | 1134,52 |         |
| C            | 1132,65 | 1132,66 | 1132,75                     | 1132,71 |         |
| D            |         | 1130,78 |                             | 1130,82 |         |
| E            |         |         |                             | 1129,02 |         |
| F            |         |         |                             |         | 1126,4  |
| $A^{(i)}$    |         |         |                             |         | 1084,87 |
| $B^{(i)}$    |         |         |                             |         | 1083,0  |
| $C^{(i)}$    |         |         |                             |         | 1081,1  |

Epaisseur : 1 cm.

TABLEAU 12

LEGENDE DES FIGURES

---

- FIGURE 1 - a)- Classification des niveaux accepteurs pour un couplage spin-orbite infini. Les énergies correspondent au thallium dans le germanium. L'attribution des niveaux  $8 + 2$  et  $8 - 12$  est faite sur des données expérimentales.
- b)- Niveaux internes. Les positions et les valeurs relatives de l'énergie d'ionisation  $E_i$  et de l'énergie de couplage spin-orbite  $\lambda$ , ainsi que celles des deux niveaux  $\Gamma_6$  correspondent au bore dans le silicium.
- FIGURE 2 - La position d'équilibre de l'atome d'oxygène se trouve dans un des plans bissecteurs des 6 dièdres définis par les atomes  $\{1,2,3\}$ ,  $\{1,2,7\}$ ,  $\{1,2,5\}$ ,  $\{1,2,6\}$ ,  $\{1,2,4\}$  et  $\{1,2,8\}$ .
- FIGURE 3 - Exemple de résolutions obtenues avec le monochromateur 99 G dans trois domaines spectraux.
- FIGURE 4 - Forme de la fonction instrumentale du monochromateur 99 G. La largeur géométrique de fente est 0,180 mm ; la correction logarithmique est négligeable. On voit qu'il est justifié de prendre une forme instrumentale gaussienne.
- FIGURE 5 - Largeur spectrale en fonction de la largeur géométrique des fentes du monochromateur à  $1131,86 \text{ cm}^{-1}$  (Double passage). La courbe parallèle à la courbe expérimentale est la largeur spectrale calculée sans tenir compte des aberrations. Les droites  $\Delta\omega = 0,057$  et  $0,078 \text{ cm}^{-1}$  correspondent à la résolution théorique du réseau seul et à celle du réseau compte tenu de son éclairement dans le monochromateur.
- FIGURE 6 - Transition  $3p_{\pm}$  du phosphore dans le silicium. La barre correspond à la position de la transition  $2p_0$  de l'arsenic.

FIGURE 7 - Raie de compensation du phosphore dans le silicium dopé au bore.

Cette raie notée C est la plus intense du spectre du phosphore ( $2p_{\pm}$ ). Les énergies des transitions 4 et 4 A du bore sont 39,644 et 39,934 meV.

FIGURE 8 - Enregistrements de la séparation de  $2p_{\pm}$  par l'action du champ magnétique. L'intensité de  $2p_{\pm}$  dans A et B ainsi que son asymétrie dans C est due en partie à l'absorption résiduelle de la vapeur d'eau. A, B et C sont décalés les uns par rapport aux autres.

FIGURE 9 - Effet Zeeman expérimental des transitions  $2p_{\pm}$  et  $3p_0$  du phosphore dans le silicium en fonction du champ.

FIGURE 10- Ecart  $2p_{+} - 2p_{-}$  en fonction du champ magnétique.

FIGURE 11- Effet Zeeman calculé au premier ordre pour les transitions  $2p_{\pm}$  et  $3p_0$  du phosphore dans le silicium. En pointillés, effet quadratique exclus, en traits pleins, effet quadratique compris.

FIGURE 12- Effet Zeeman expérimental des transitions du phosphore dans le silicium voisines de 43 meV.

FIGURE 13- Composante  $\omega_{20}$  de la bande à 9 microns de l'oxygène dans le silicium. L'échantillon utilisé pour obtenir a) est trop mince pour observer E et F. La concentration réelle d'oxygène est le double de celle indiquée.

FIGURE 14- Bande  $\omega_3$  due à la vibration de Si-O-Si dans le silicium. La concentration réelle d'oxygène est le double de celle indiquée.

FIGURE 15- Composante  $\omega_{21}$  de la bande à 9 microns de l'oxygène dans le silicium. On notera la légère diminution de l'absorption des raies B et C de  $\omega_{20}$  par rapport à la figure 13.

FIGURE 16 - Enregistrement de la transmission de l'alliage Si-Ge-2. On notera l'élargissement de  $\omega_{20}$ .

FIGURE 17 - Largeur de la raie A de  $\omega_{20}$  (vibration antisymétrique de Si-O-Si) en fonction de la température  $\omega(A) = 1136,35 \text{ cm}^{-1}$ .



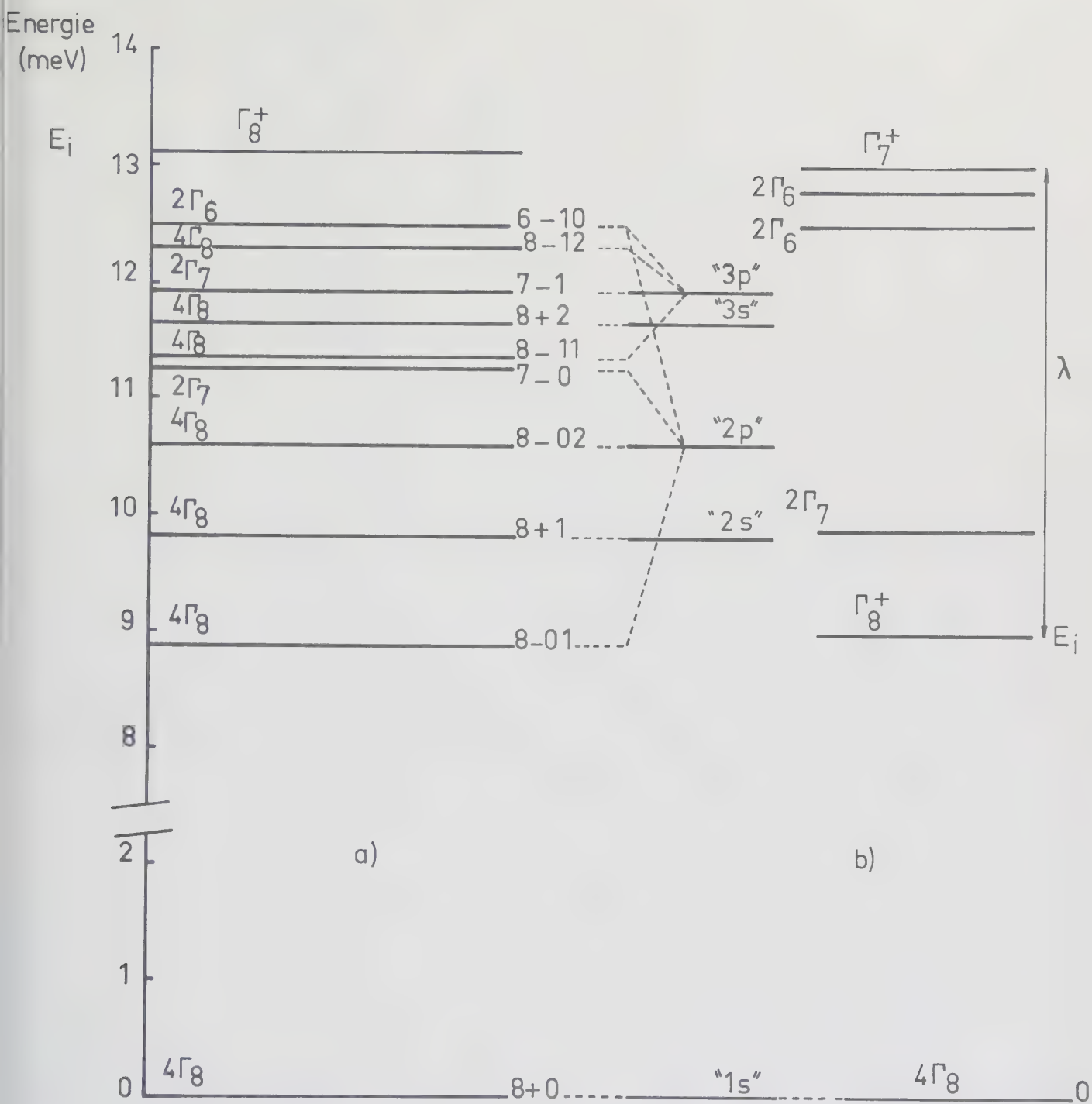




Fig. 2

Configuration du  
groupement  $(\text{Si}_3\text{Si})_2$   
dans le cristal de  
silicium

$a = 5,43 \text{ \AA}$

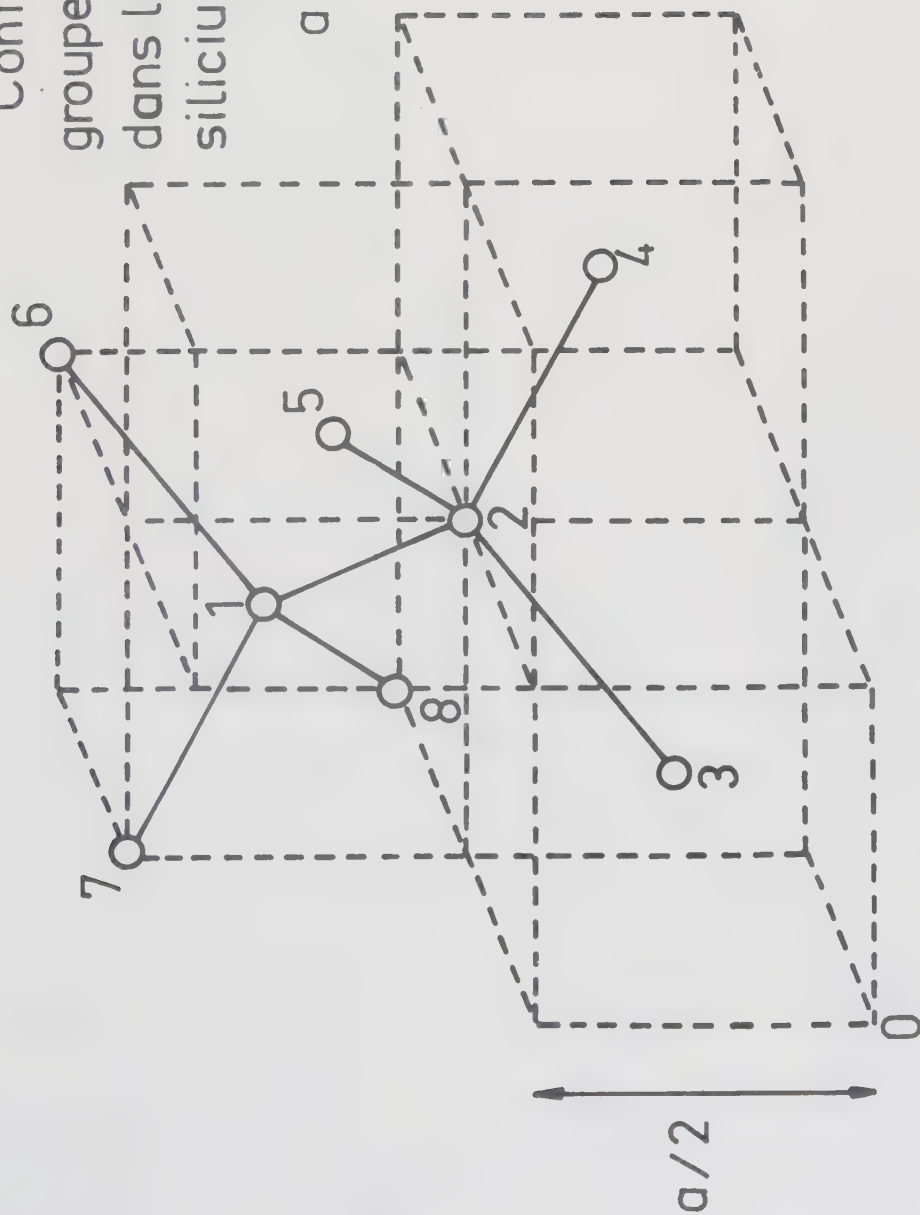




Fig. 3

1 cm<sup>-1</sup>



282,25 cm<sup>-1</sup>

280,34

276,15 cm<sup>-1</sup>

a)

Vapeur d'eau atmosphérique  
Globar. Rep.2



1 075,22  
75,88  
76,01 cm<sup>-1</sup>

1 072,64 cm<sup>-1</sup>

b) Ammoniac

pression ≈ 30 torr parcoures 10 cm  
Nernst. Rep.2 (0,5 cm<sup>-1</sup>/minute)



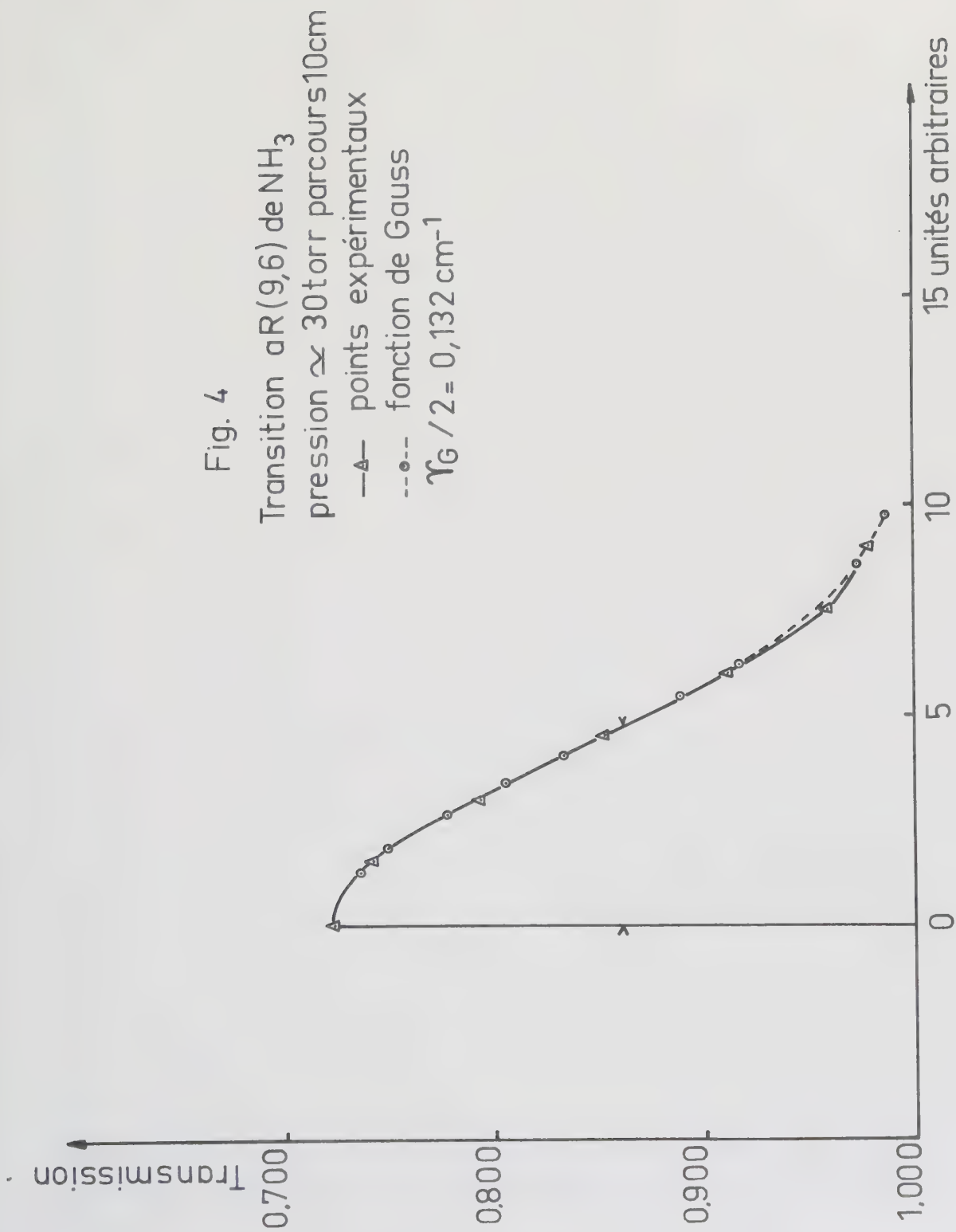
3959,73  
61,92  
62,21 cm<sup>-1</sup>

3947,39 cm<sup>-1</sup>  
47,53  
48,35

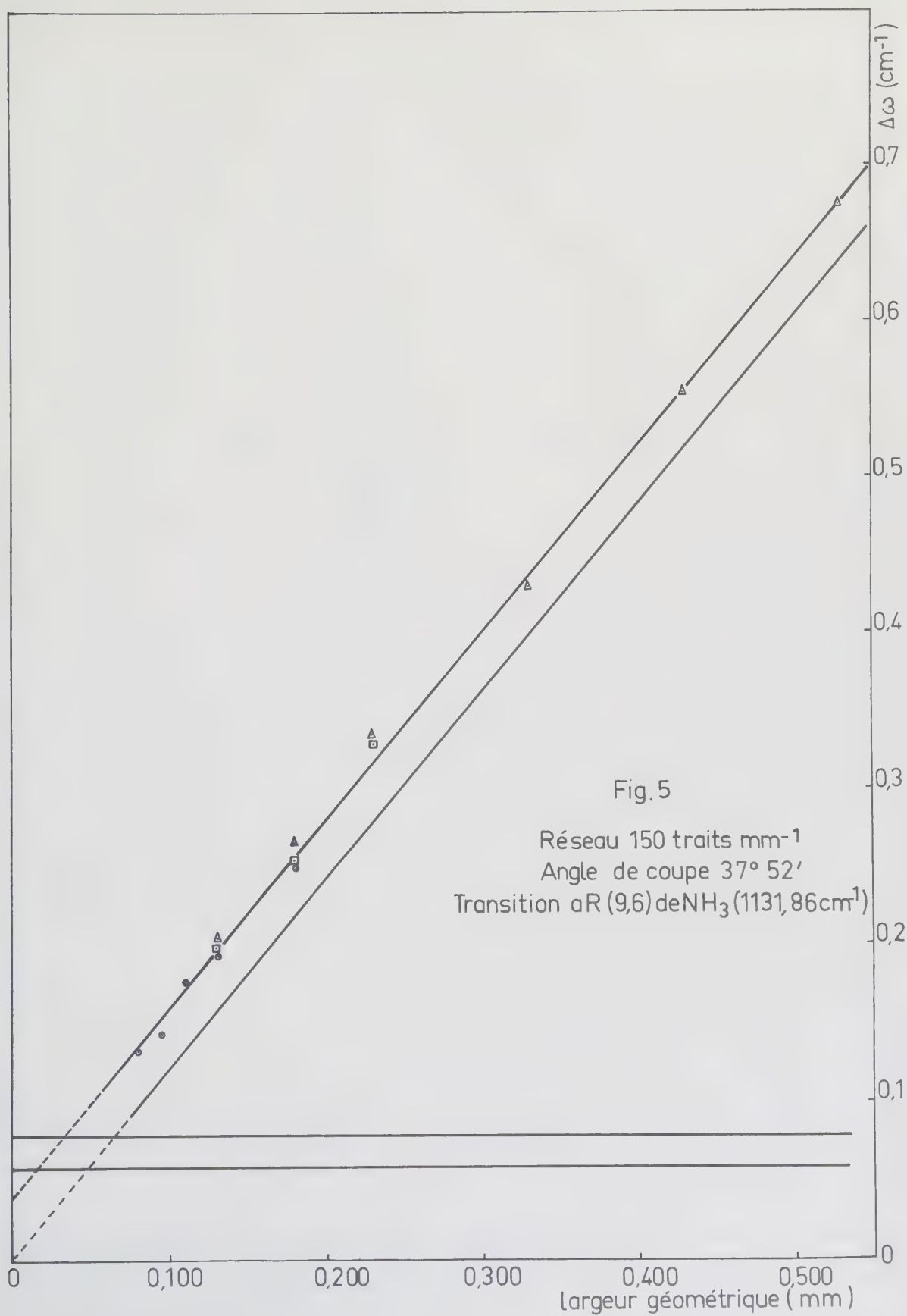
c)

Vapeur d'eau atmosphérique  
Nernst. P b S Rep.1

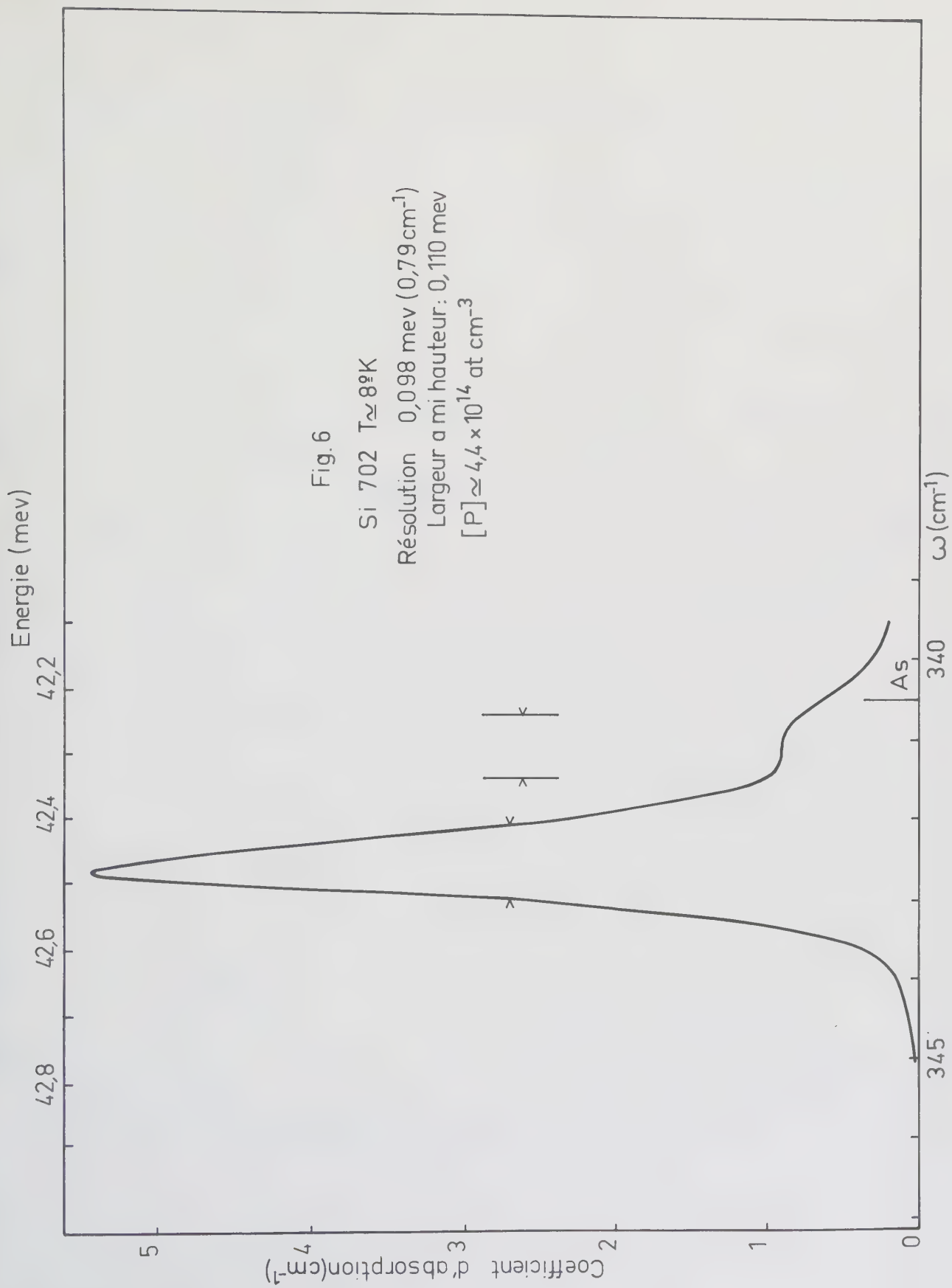














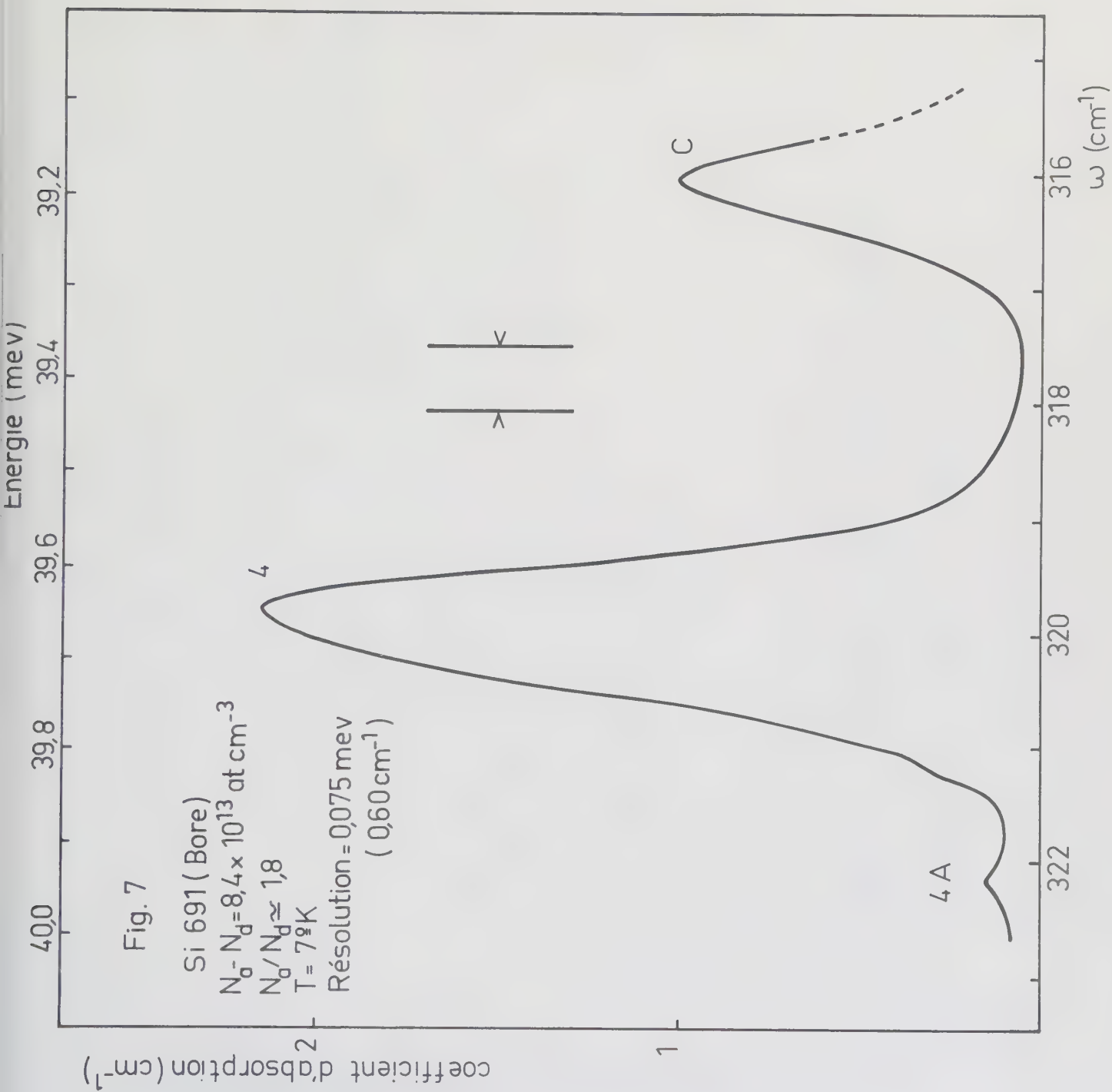




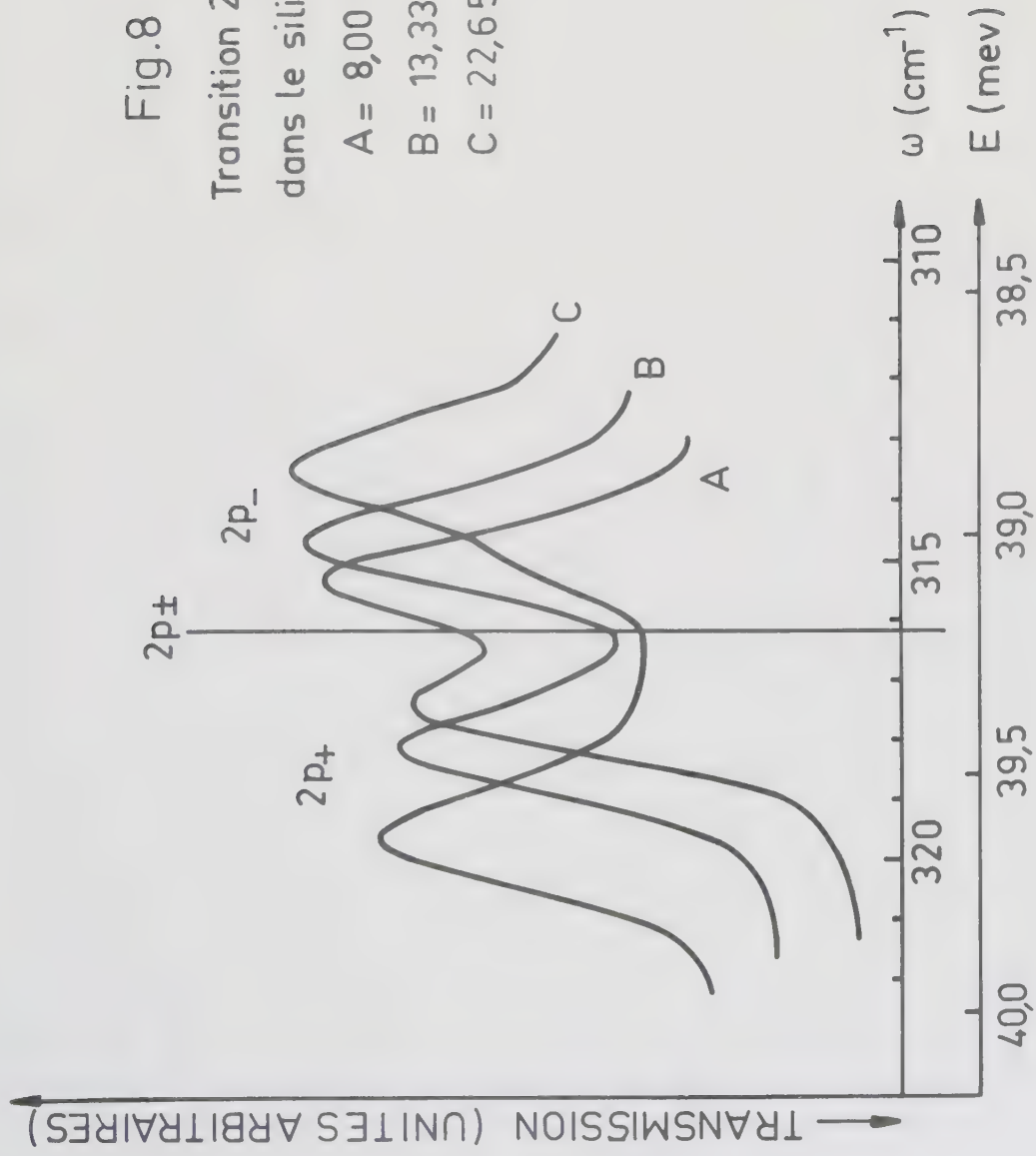
Fig.8

Transition  $2p_{\pm}$  du phosphore  
dans le silicium

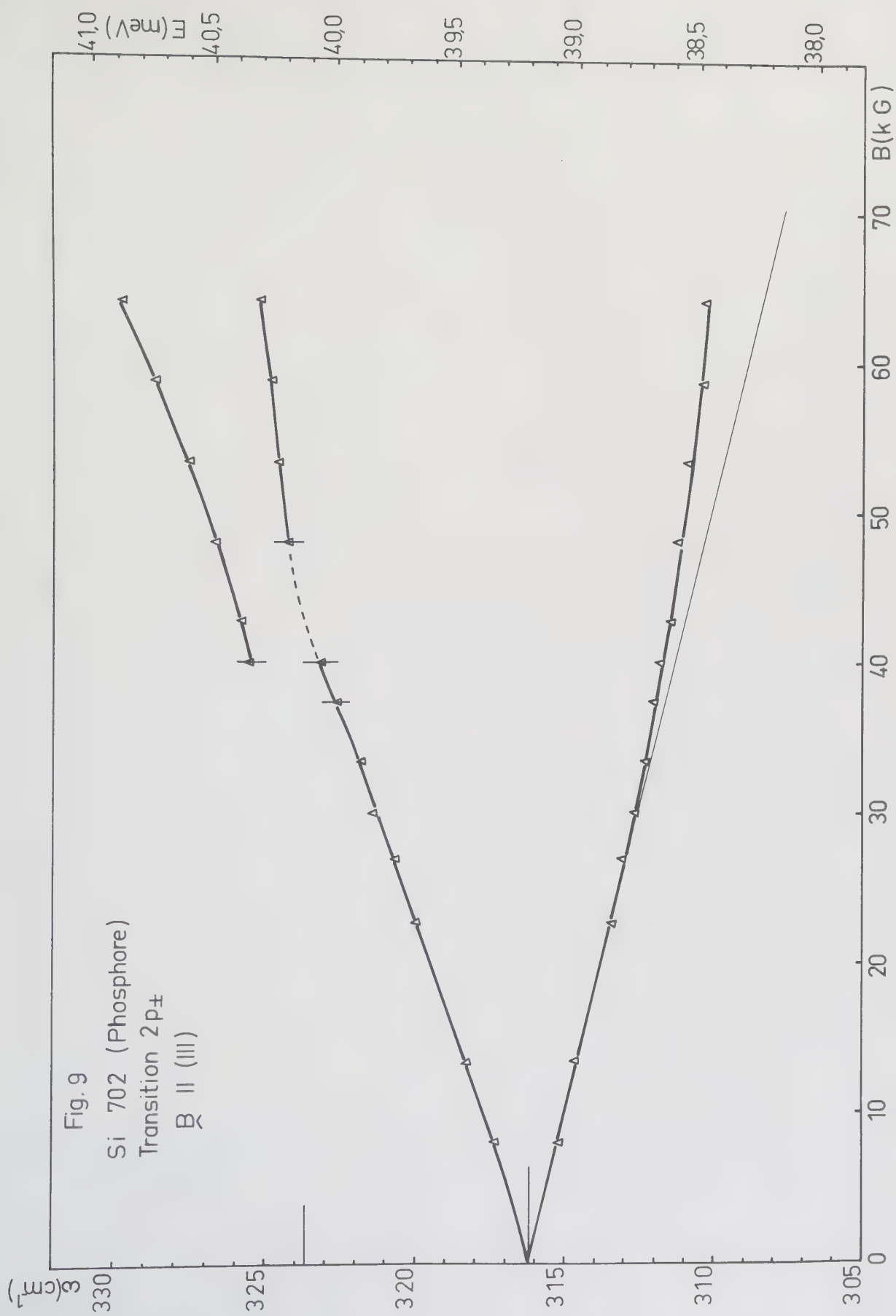
A = 8,00 K G

B = 13,33 K G

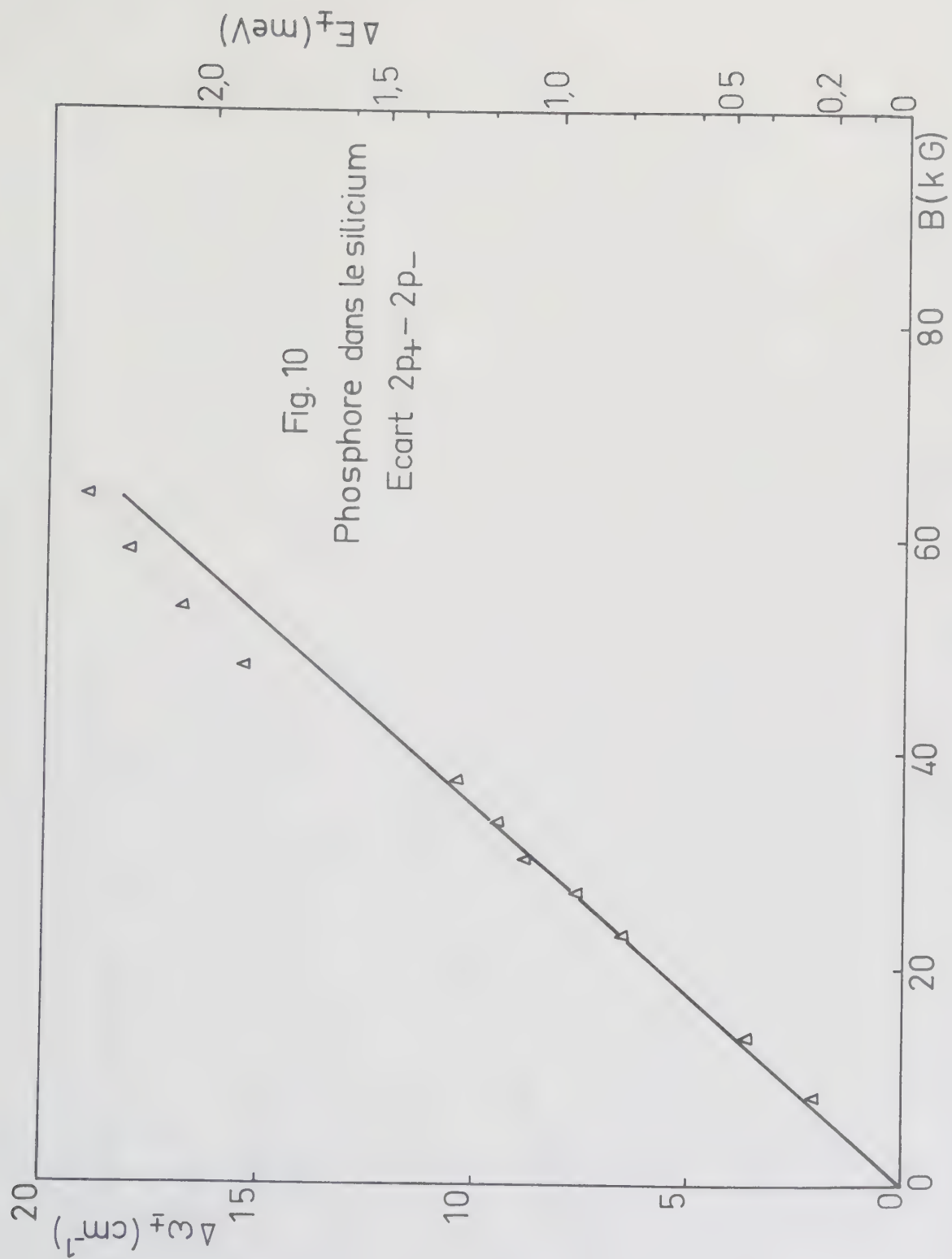
C = 22,65 K G



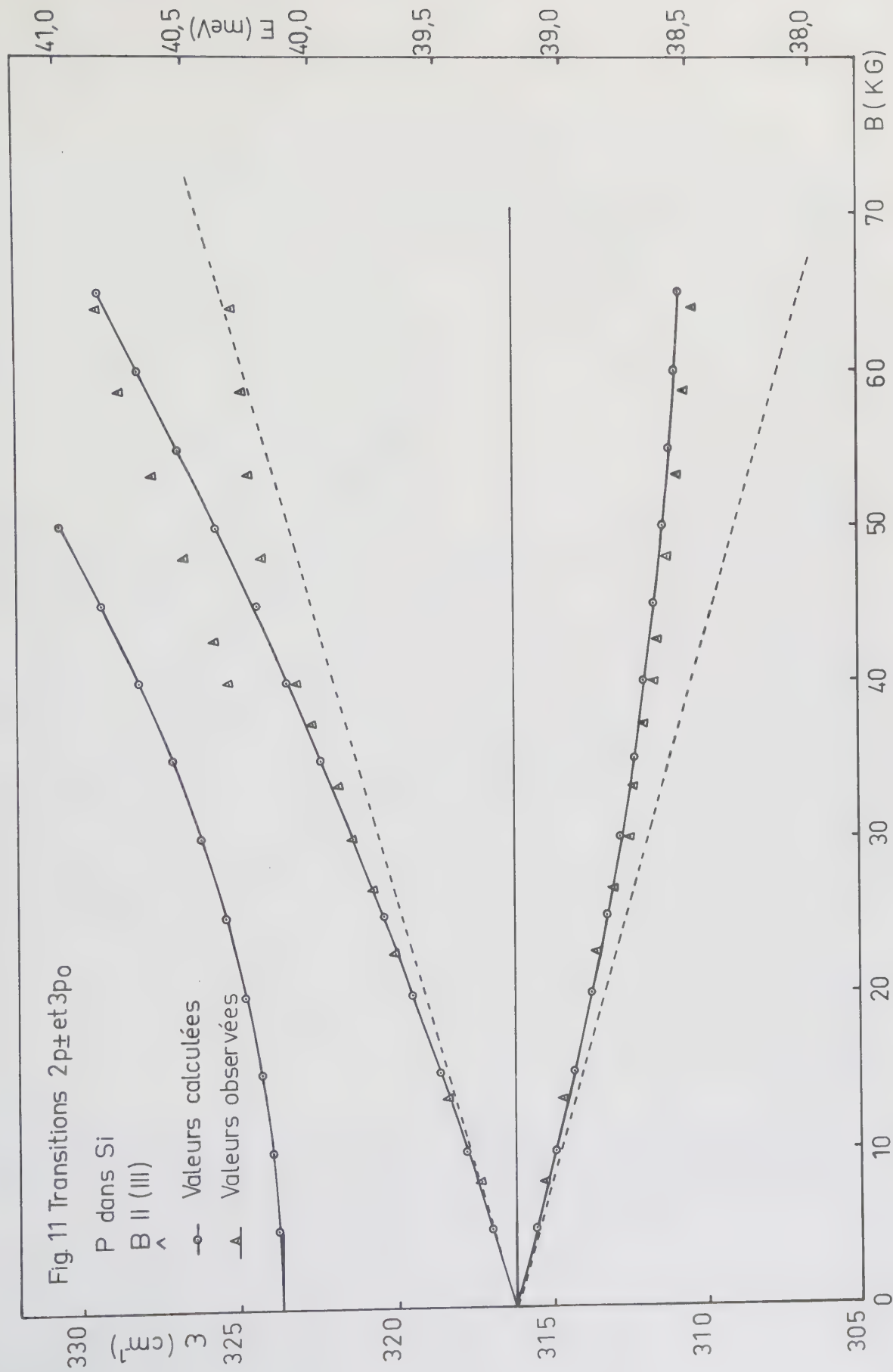




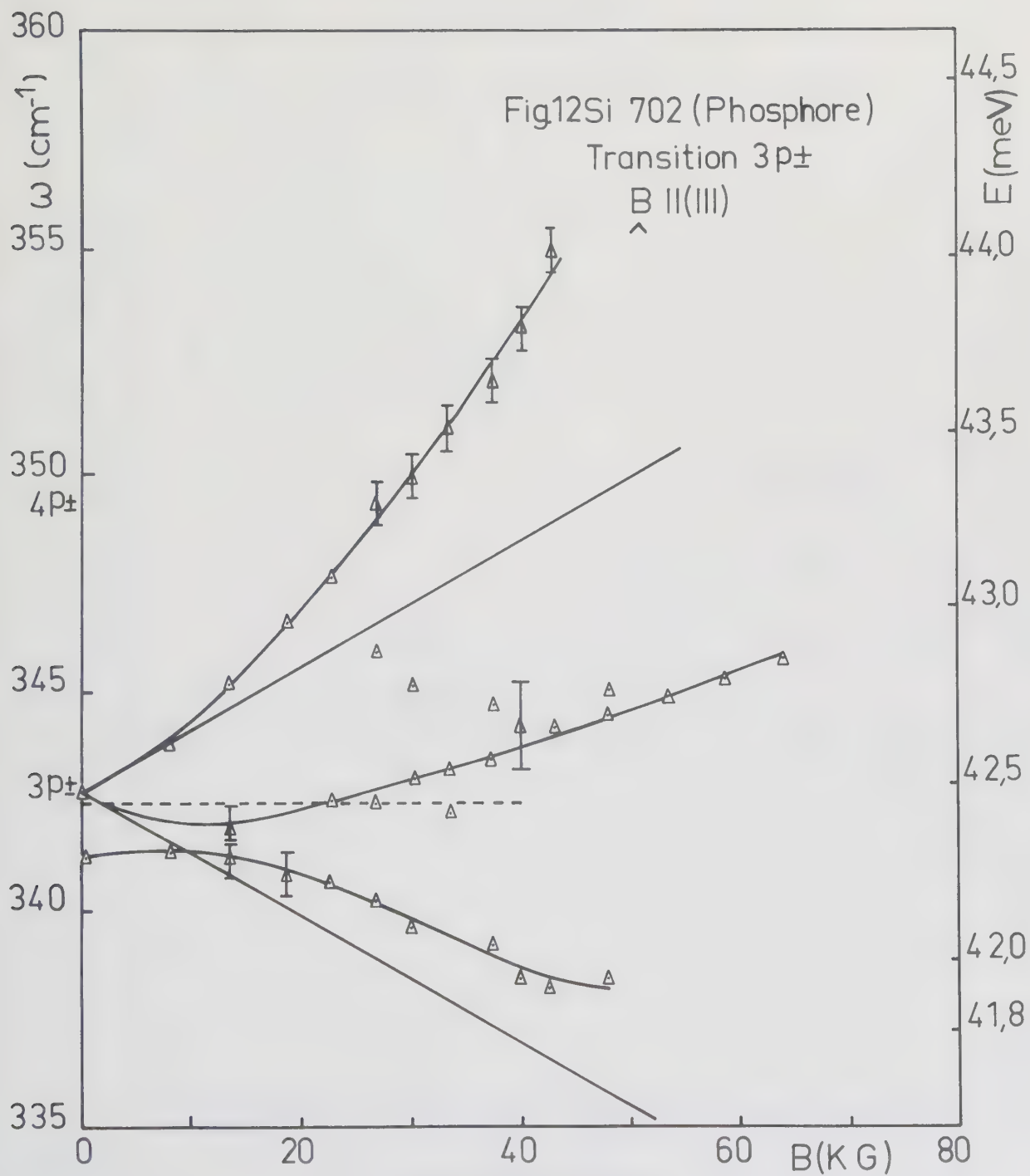




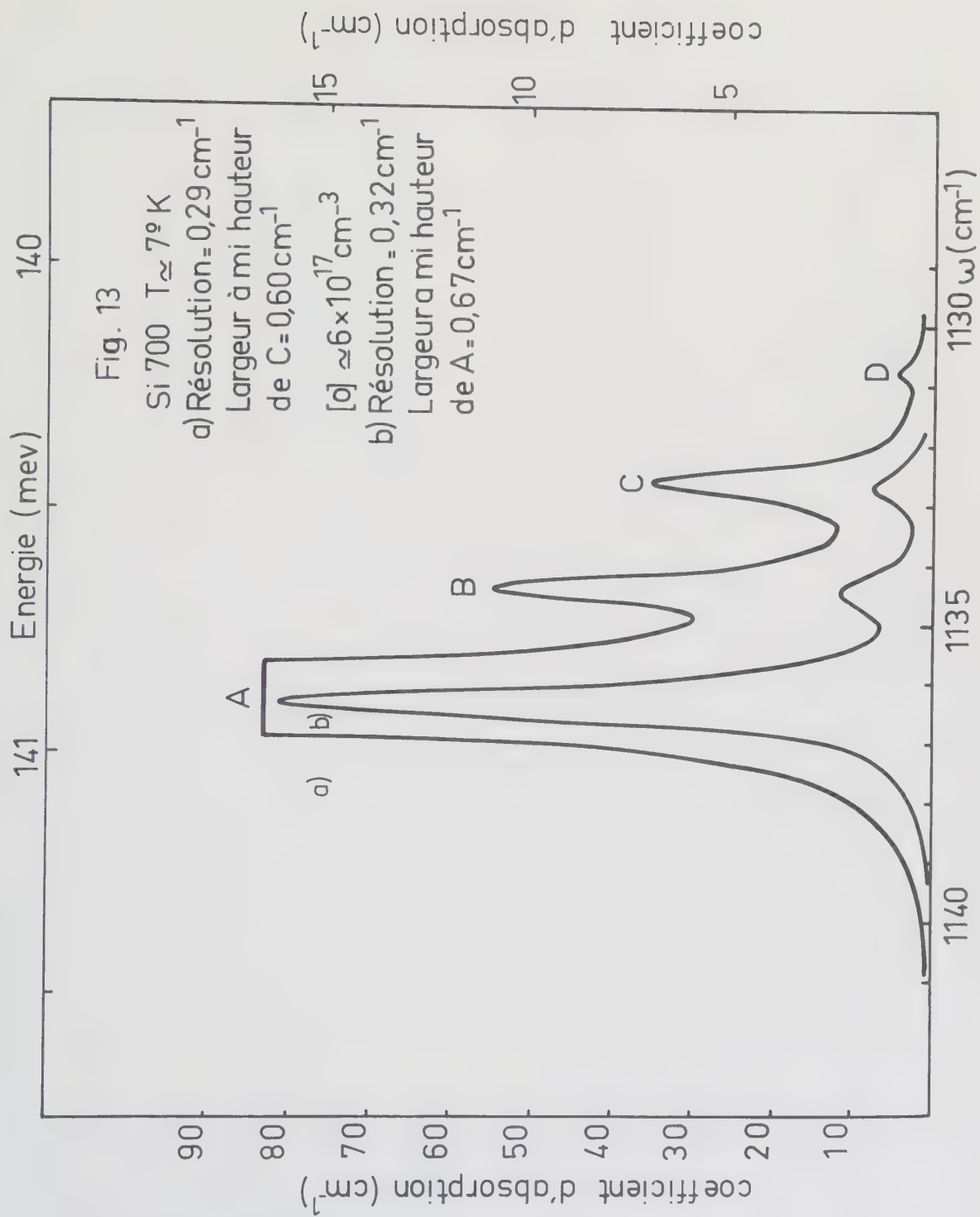




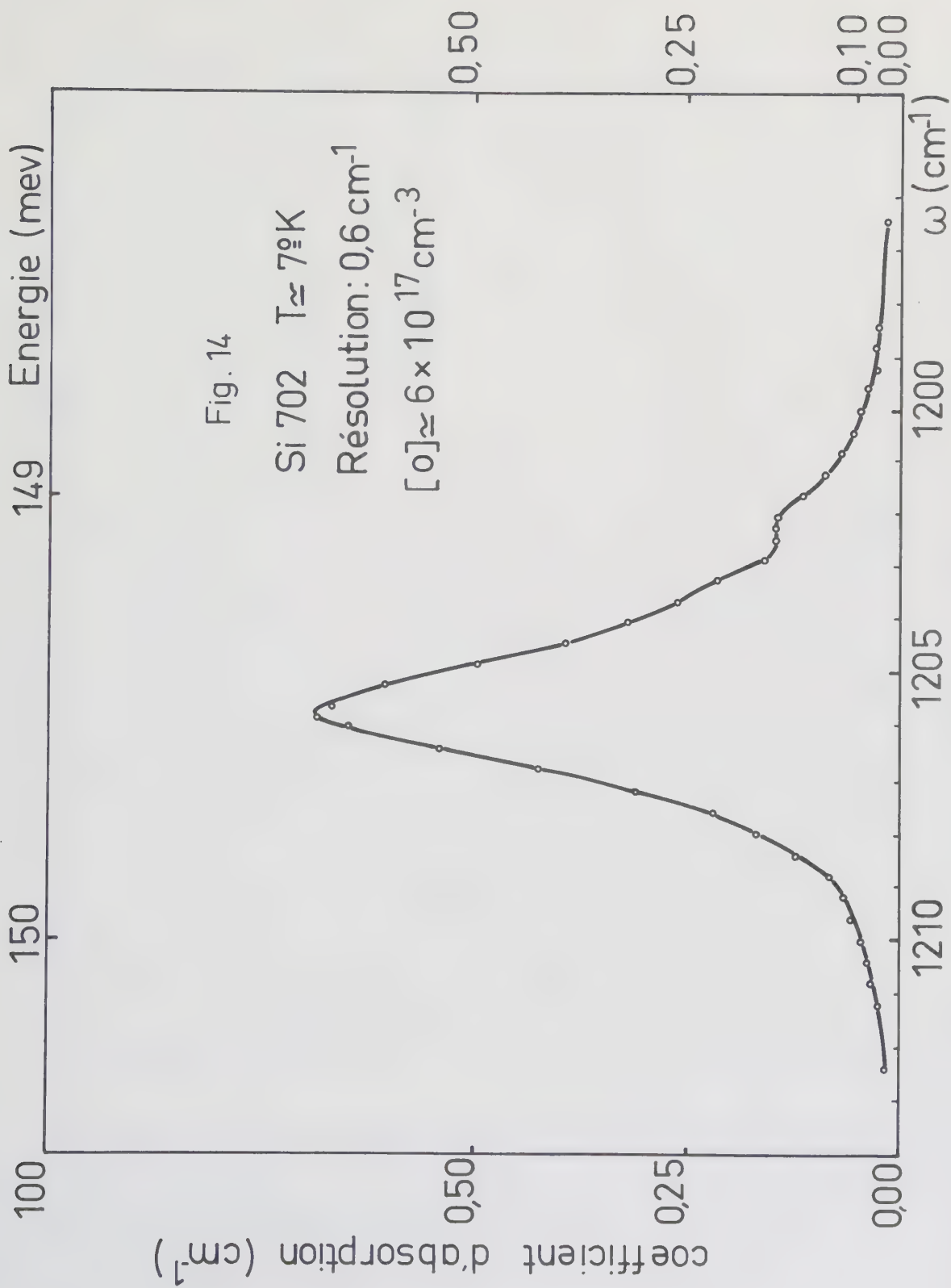




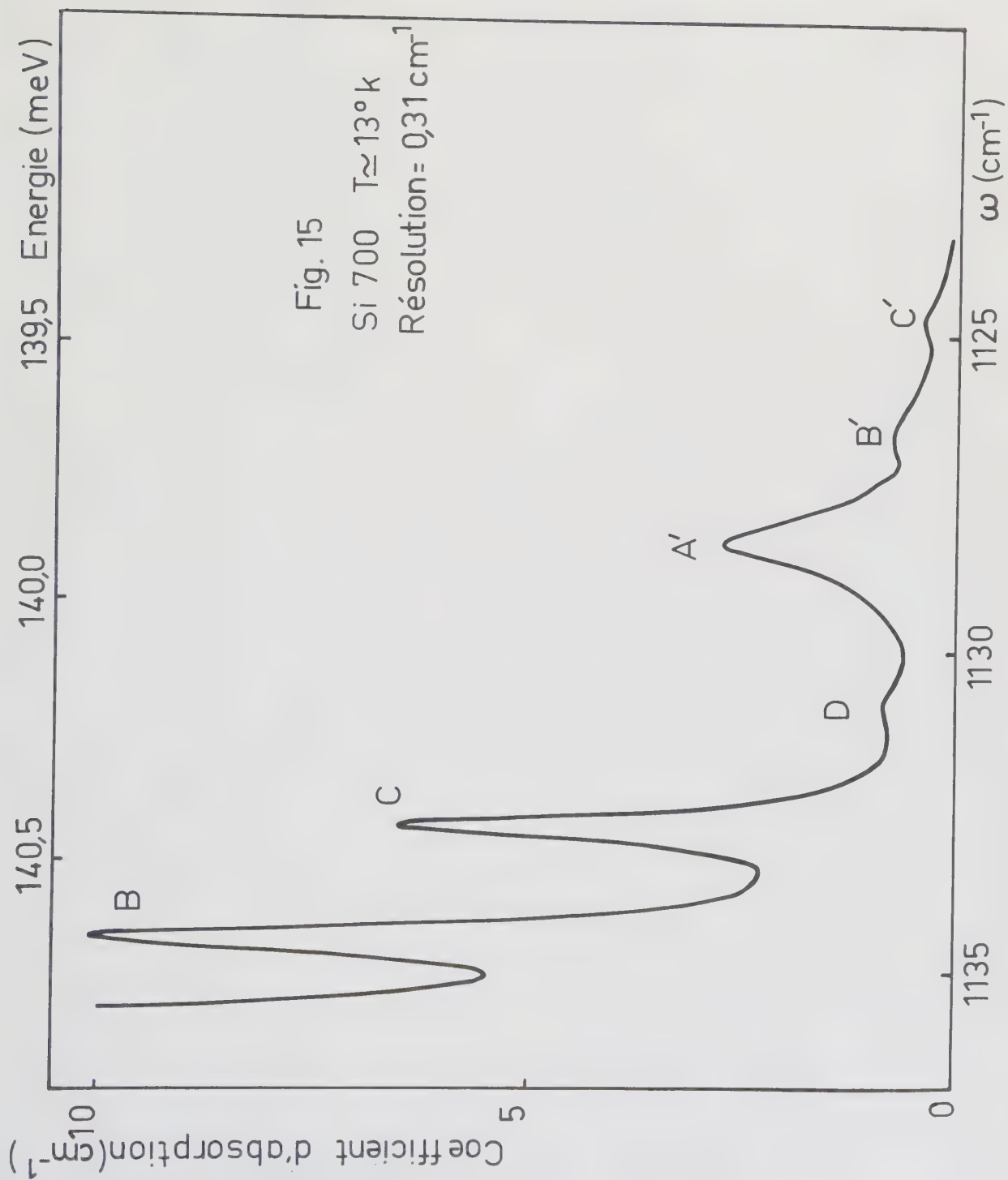














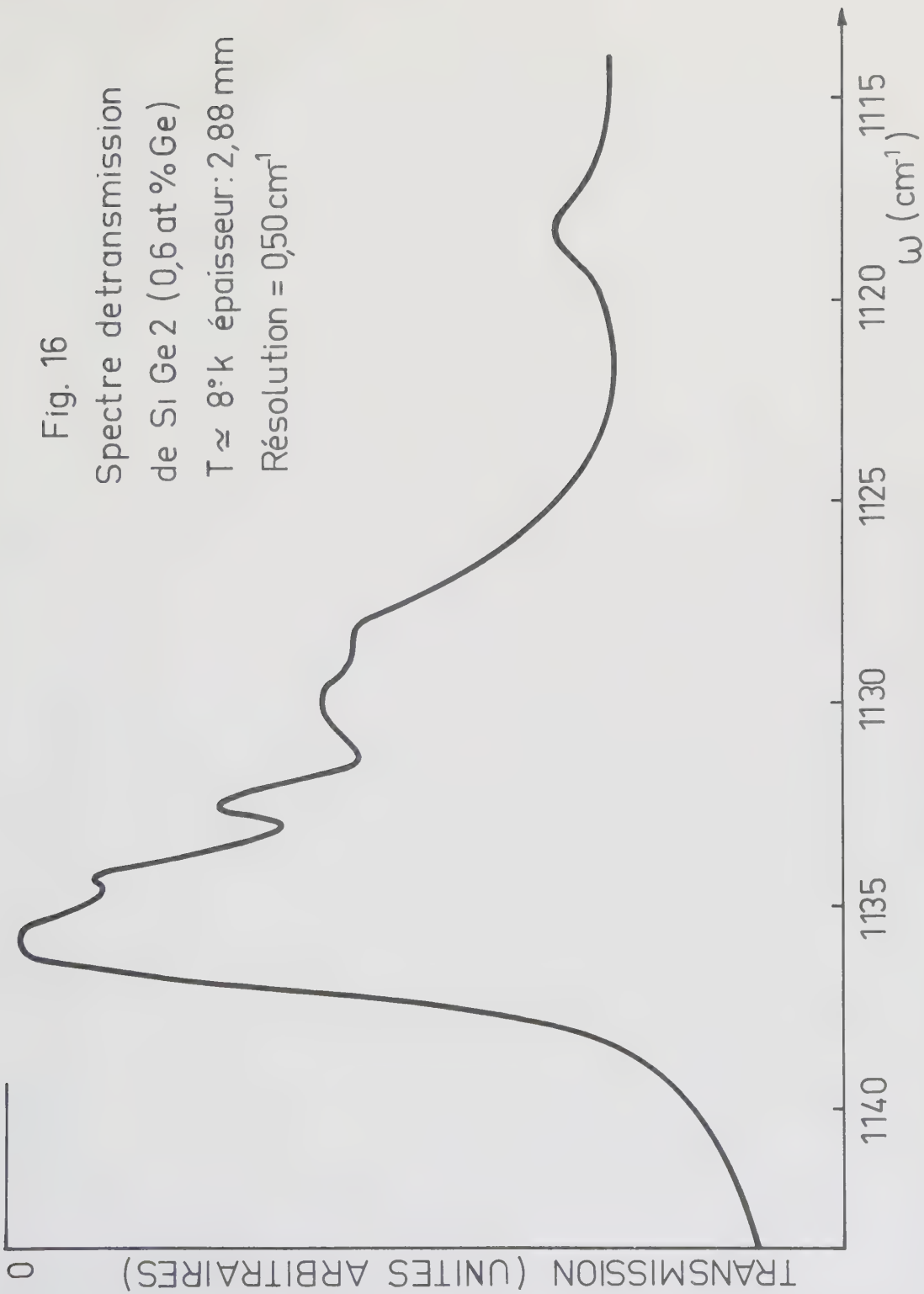
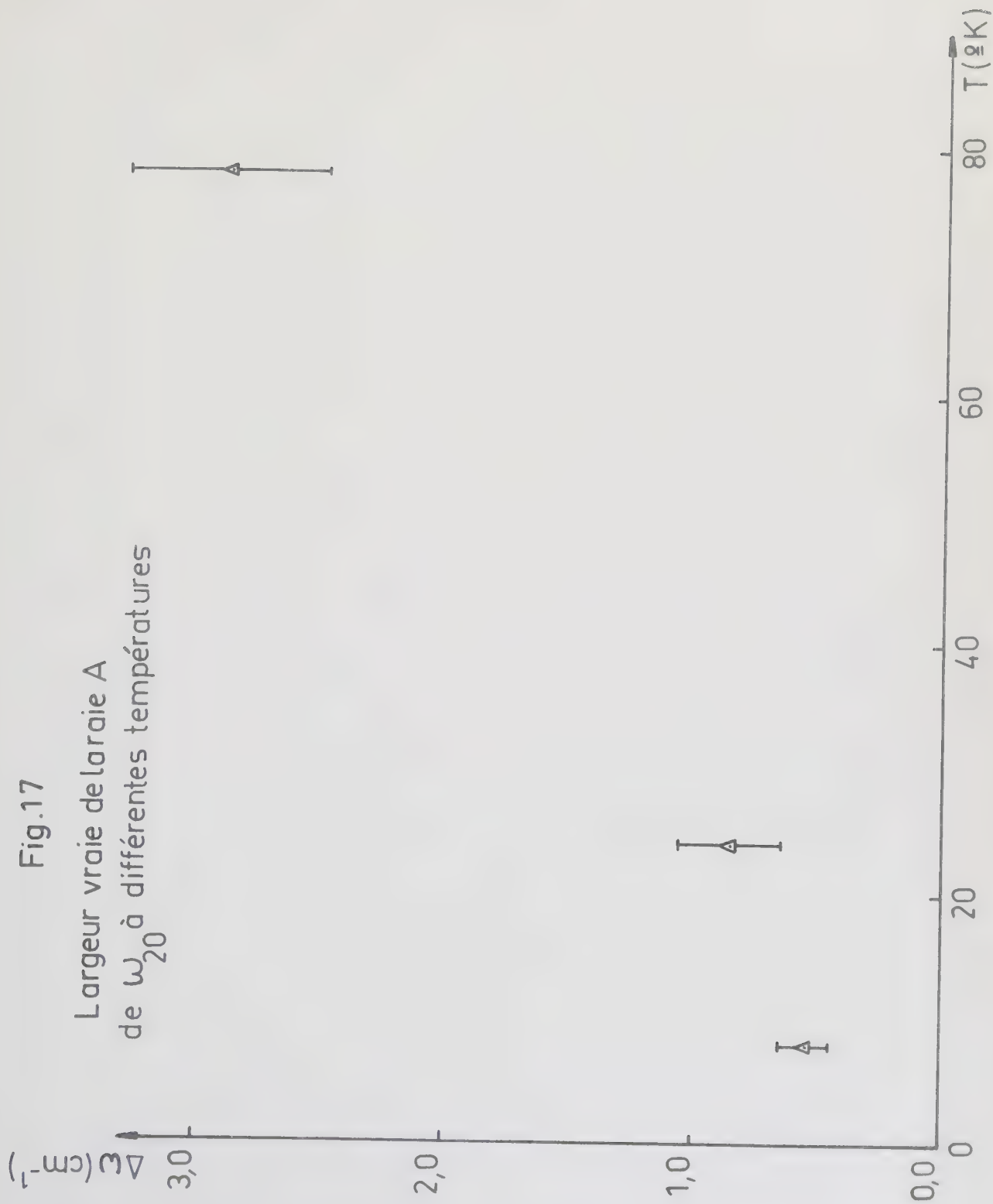




Fig.17

Largeur vraie de la raie A  
de  $\omega_{20}$  à différentes températures









## DEUXIÈME THÈSE

---

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé

Paris, le 4 JUILLET 1969

Le Doyen de la Faculté des Sciences  
de Paris

Marc ZAMANSKY

Vu  
et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris

Jean ROCHE





